

ワイドギャップ半導体発光素子の高性能化に関する研究

著者	齋藤 真司
発行年	2017
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第8036号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00148210

ワイドギャップ半導体発光素子の 高性能化に関する研究

齋藤 真司

2017 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

ワイドギャップ半導体発光素子の
高性能化に関する研究

齋藤 真司

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

目次

第1章 序論.....	1
1-1 研究の背景.....	1
1-1-1 社会的背景.....	1
1-1-2 発光素子の特性指標と構造.....	4
1-1-3 ワイドギャップ半導体発光素子における技術的課題.....	9
1-2 研究の目的.....	10
1-3 本論文の構成.....	11
第2章 電気特性向上のための電極と界面の検討.....	13
2-1 中間層を用いた電圧低減構造の提案と光電子分光による界面の電子状態の測定.....	13
2-1-1 GaN 系発光素子の効率向上における電気特性の現状と課題.....	13
2-1-2 評価用の試料と HAX-PES 測定.....	15
2-1-3 HAX-PES 測定の結果と考察.....	16
2-2 光電子分光スペクトルのモンテカルロ法を用いたシミュレーションの提案と検証.....	20
2-2-1 解析手法の理論的考察.....	20
2-2-2 モンテカルロシミュレーションによるモデル計算.....	22
2-2-3 光電子分光スペクトルのフィッティングによる電子状態推定.....	24
2-2-4 まとめ.....	27
第3章 結晶欠陥低減と電気的特性の高性能化.....	31
3-1 ワイドギャップ発光素子の低抵抗化の構造とその結晶成長方法.....	31
3-1-1 ZnSe 系デバイスにおける課題.....	31
3-1-2 表面処理方法と結晶成長方法.....	32
3-1-3 結晶成長における表面状態と構造評価.....	33
3-1-4 まとめ.....	39
3-2 ZnSe 系結晶成長における欠陥、転位低減.....	41
3-2-1 結晶欠陥と成長条件.....	41
3-2-2 GaAs 基板表面の前処理法と成長開始時の成長条件.....	41
3-2-3 界面での結晶表面状態と結晶欠陥.....	42
3-2-4 まとめ.....	47
第4章 発光効率向上のための量子井戸の高性能化.....	49
4-1 GaN 系の量子井戸構造の最適化とその発光メカニズム.....	49

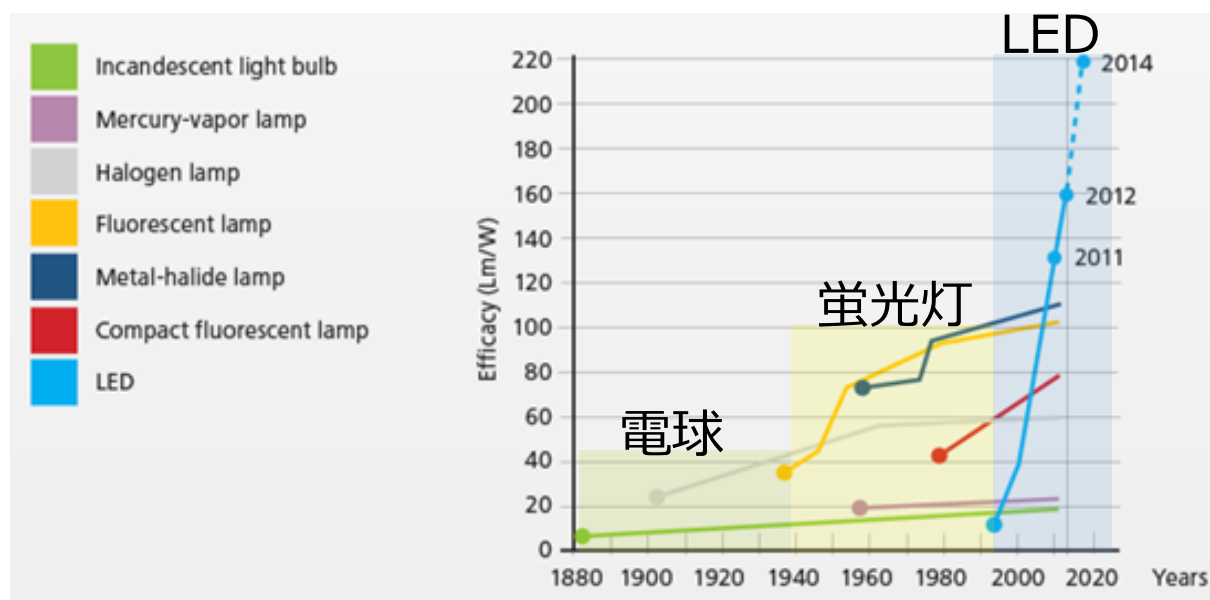
4-1-1 GaN 系量子井戸の発光効率における課題.....	49
4-1-2 量子井戸の構造とフォトルミネッセンス測定の方法.....	50
4-1-3 フォトルミネッセンス測定の結果と考察.....	51
4-1-4 まとめ.....	55
4-2 GaN 系の LED 素子化の内部量子効率測定法の提案と評価	57
4-2-1 LED における内部量子効率評価の意義.....	57
4-2-2 理論的考察と実験方法.....	58
4-2-3 EL 発光寿命測定の結果と考察.....	60
4-2-4 まとめ.....	63
4-3 LED の可視光長波長域での発光効率の高効率化	65
4-3-1 高 In 組成 InGa _N の課題.....	65
4-3-2 高 In 組成 InGa _N の結晶成長条件と発光層の構造.....	68
4-3-3 電流注入による発光特性と結晶評価に基づく考察.....	70
4-3-4 まとめ.....	78
第 5 章 総括.....	81
5-1 本研究のまとめ	81
謝辞.....	86
関連研究業績一覧	87

第1章 序論

1-1 研究の背景

1-1-1 社会的背景

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇といった問題に対する一つの取り組みのとして、省エネルギーの観点から、電球や蛍光灯といった管球型の照明装置から半導体発光素子や有機発光素子といった固体照明へ置き換えが進んでいる。素子の高効率化により、さらに普及が加速するものと考えられる。ワイドギャップ半導体発光素子は固体照明用光源として実用化され、省エネルギーの他、新機能など照明の高性能化に貢献している。照明光源は炎から始まり、電球、蛍光灯のような管球を用いた光源へと進歩し、効率の向上が図られてきた。青色発光ダイオード（LED）の開発が始まった1990年代、蛍光灯は80 lm/W程度の効率が実現されており（図1-1）、当時の青色LEDと黄色蛍光体により白色光源最初に報告された発光効率は20 lm/Wと白熱電球程度の効率であった。蛍光灯の効率の1/3程度で白色LED光源が蛍光灯の効率を超えることは非常に難しいと考えられていた。現在、動作電圧の低減、



<http://www.omslighting.com/ledacademy/584/5-leds-benefits/51-high-efficacy>

図 1-1 照明光源の効率の推移

発光効率の向上、光取り出しの向上、および青色を白色に変換する蛍光体の効率向上により、白色 LED の効率は実験室レベルでは 250 lm/W、商用光源で 210 lm/W が実現されており、蛍光灯の効率を大きく超え、すべての光源は LED で置き換えが進んでいる。一方、レーザーダイオード (LD) は DVD (デジタル多用途ディスク) 等の光記録用光源として開発が進められ、現在も用途の多くは Blu-ray 等の光記録向けに使用されている。LD は DVD の記録の高速化のために高出力化が図られ、発熱低減やコストダウンのため、高効率化も同時に進められた。電気光変換効率が 20%を超えるようになり、青色 LED と同様に蛍光体と組み合わせて白色光源として用いることが提案された。LED に比べ、効率が低いものの、発光点が LED に比べ 1/1000 程度と非常に小さく高輝度であること、指向性がありファイバー等で導光が可能であることより、特定の用途での実用化が進められた。特に高輝度である点においては従来最も高輝度であったの高輝度放電灯 (HID) を超える輝度が得られる。照明光源として高輝度であることは遠方を明るく照らすことが可能であり、自動車用ランプとして、従来のハイビームより遠方を照らす光として実用化されている。同様にプロジェクタ用の光源としても、急速に利用が広がっている。このようにワイドギャップ半導体の効率をはじめとした各性能の進歩により、従来の管球照明から固体照明へと照明光源のパラダイムシフトが進んでいる。本論文ではワイドギャップ半導体発光の素子の LED や LD の高効率化に関して議論する。ワイドギャップ半導体は、SiC 系、ダイヤモンド系、酸化ガリウム系、ZnSe 系、GaN 系が知られているが、本論文では ZnSe 系、GaN 系を対象としている。

ここで半導体光発光素子の開発の歴史に触れる (表 1-1)。半導体光発光素子はエネルギーバンドギャップが狭い GaAs 系、InP 系の化合物半導体から開発が進められた。InP 系では 1 μ m 帯の波長域では高速なスイッチング動作等の高性能化により光通信が実用化された。GaAs 系では可視光域の赤～緑色領域において表示板やインジケータに半導体発光素子が用いられ、赤色 LD は DVD などの光記録用光源として実用化された。GaAs 系、InP 系ではそのバンドギャップが狭いため、短波長側は黄緑域までの実現にとどまる。一方、ワイドギャップ半導体は ZnSe 系では青色、GaN 系では紫外線の領域まで発光が可能な素子を実現できるため、光半導体発光素子の実現が期待された。当初、応用先として DVD の次世代としてさらに高密度な光記録向け光源として開発が進められた。GaAs 系の赤色 LD を用いていた光

記録ディスクである DVD に比べ、記録スポットが小さくできる波長が短い青色領域光源が必要とされた。1991 年には ZnSe 系を用いた LD の開発が各研究機関で始まり、実用化が間近なところまで開発が進んだ。しかし、動作時の結晶欠陥の増殖により素子の信頼性が低下するという課題が顕在化し、転位低減の取り組みが行われた。ZnSe 系結晶は結晶成長の基板として用いることができる大型の単結晶を製造することが難しい。GaAs 基板を ZnSe の結晶成長用基板として用いることができる。素子の信頼性が低下の原因の一つは GaAs 基板上の ZnSe は界面での格子不整合により発生する転位が素子の動作中に増殖することであることがわかった。このため界面で発生する転位の低減に向けた研究が盛んに行われるようになった。GaAs 基板上に ZnSe 系素子を作製する場合の界面での表面前処理や成長開始条件による転位発生の挙動変化とそれに伴うキャリアの活性化状態の変化について議論された。ZnSe 系材料は素子の長期動作による故障率低減が技術的に解決できず、実用化の妨げとなった。

GaN 系の発光素子は 1989 年に赤崎、天野らによる p 型伝導の制御実現により、開発が活発になった。GaN 系も ZnSe 系と同様に結晶成長に用いる基板として GaN 基板が存在しな

表 1-1 ワイドギャップ光半導体開発の歴史

	LED	LD
1907	SiCの電流注入発光 (H.J.Round)	
1927	LEDの原理提案 (Oleg Losev)	
1962	赤色LED (Nick Holonyak)	LD低温パルス発振 (Nick Holonyak)
1970		LD室温連続発振 (林巖雄)
1972	黄色LED (ジョージ・クラフォード)	
1984		赤色LD 上市
1989	青色LED (赤崎、天野)	
1991		ZnSe系LD低温パルス発振(3M)
1996		GaN系LD室温パルス発振 (中村)
1998	黄色蛍光体と青色LEDの白色LED	
1999		GaN系LD 上市
2016	青色LED+ 蛍光体 210lm/W	LD+ 蛍光体 車載ヘッドランプ実用化

かったために、結晶型が GaN と同じ六方晶型であるサファイア基板を用いており、格子不整合が大きく、良質な結晶を得ることが難しかった。サファイア基板と GaN の間に AlN や GaN の低温バッファ層を用いることで良質な結晶が得られるようになった。この進展により同時に p 型伝導の制御が電子線照射や高温アニールにより可能となり、pn 接合を用いた素子の動作が検証できるようになり、1993 年には GaN 系 LED が報告された。ワイドギャップ半導体は従来の GaAs 系や InP 系に比べ、短波長の光を発することができる反面、低抵抗な p 型伝導の実現や良好な結晶性を持った結晶成長の実現が難しいため、GaAs 系や InP 系の素子に比べ素子の抵抗が高く、発光効率が低いといった課題があり、抵抗低減の取り組みがなされた。1999 年には GaN 系 LD の発振が報告された。LD は LED に比べ、光密度を高くして発振を実現するため、電極面積、通電領域の断面積が小さく、素子抵抗が高くなる。LED 以上に電極の接触抵抗や GaN 層の低抵抗化が必要となり、低抵抗化のための開発が行われた。GaN 系の発光特性は成長用の基板であるサファイア基板と格子定数が異なるため、転位密度が 10^8cm^{-2} と非常に多い。発光素子では転位は非発光再結合中心となるために、 10^8cm^{-2} もの転位がある場合には発光効率が低くなる。従来の高効率光源である蛍光灯に比べると 1/3 程度の効率であった。この LED の効率向上するため、また、LD の室温動作と高効率動作実現するために開発が行われた。

以上のようにワイドギャップ半導体発光素子の開発は ZnSe 系、GaN 系の半導体において電気特性と発光特性の 2 つを向上させることが 1990 年代から継続的に行われ、現在の高効率な光源としての性能が得られるようになったものである。

1-1-2 発光素子の特性指標と構造

1993 年に青色 LED が開発され¹⁾、表示から照明へと用途が拡大するとともに、効率向上への取り組みが続けられている。

LED の効率は電力光変換効率 (WPE : wall plug efficiency) で表される。WPE は投入電力 IV に対する光出力 P の割合であり、さらに内部量子効率 η_i 、光取り出し効率 η_{extr} 、電圧効率 η_v の積で表される。

$$\text{WPE} = P/IV = \eta_i \times \eta_{\text{extr}} \times \eta_v \quad (1-1)$$

内部量子効率とは注入された電子が、光子に変換される割合、光取りだし効率は発光層で生じた光子が、素子の外部に取り出される割合、電圧効率は発光波長のエネルギーを動作電圧で割った値である。

半導体発光素子の高効率化には式(1-1)の3つのパラメータの向上を図る。内部量子効率の向上のため、結晶の欠陥によって生じる非発光再結合を減らす必要があり、欠陥の少ない結晶成長条件や層構造²⁾に工夫がされている。光取り出し効率の向上には、光を遮る電極直下での発光の抑制³⁾、素子表面の反射率を小さくする加工⁴⁾などの工夫がされている。駆動電圧の低減には、半導体層の低抵抗化⁵⁾や半導体間や電極との間の障壁を小さくする工夫が行われている。

以上の工夫が効率向上に有効に働くことを確認し、さらなる向上への指針を得るため、光出力、動作電圧、スペクトルなどを測定評価する。WPE の構成要素である電圧効率は容易に測定可能であるが、内部量子効率と光取り出し効率を分離することは難しく、光線追跡法などの計算で光取り出しを見積もることが行われている。

LED を固体照明として用いるために、いくつかの方式がある。青、緑、赤に発光する3種のLEDを組み合わせる(カラーミックス:CM-LED)ことで白色発光が実現できる。また、一般的に白色LEDと呼ばれるものは、LEDと蛍光体とを組み合わせ(蛍光体変換:PC-LED)、白色光としている。LEDから発せられた光により蛍光体が励起され、エネルギーの低い、緑から赤の波長で、発光することを利用している。白色LEDは素子のみの効率は、蛍光灯を大きく超えており、照明器具にした場合は、同等からやや上回る効率が得られるようになっている。今後、更なる普及により、省エネルギーへの効果が期待される。



図 1-2 GaN 系 LED の素子構造の模式図（左）と各層のバンドギャップ(右)

絶縁体のサファイア基板を用いている。n 側電極、p 側電極ともに結晶成長を行った表面側に形成される。GaAs 系のなど、導電性の基板上に作成される発光素子は基板の裏面に電極を形成する。右図：エネルギーバンドギャップ模式図 発光層はバンドギャップが小さい。（光エレクトロニクスとその応用（オーム社）学術振興会 光エレクトロニクス第 130 委員会編： 7 章 3.1 半導体発光素子の作製と評価技術より）

ここで本論文において議論する発光素子の構造について製造方法も含めてまとめる。半導体発光素子は、発光層の結晶型や格子定数が近い基板上に、結晶成長により積層し、作製する。基板は大型の結晶より切り出す必要があるため、大型の結晶が得られる材料に限られる。GaN や ZnSe 系では開発の初期においてはこれらの大型結晶は開発されておらず、代わりに GaN では同じ六方晶で結晶格子定数が近いサファイア基板が、ZnSe では同じ正方晶で格子定数が近い GaAs 基板が用いられた。GaN 系では GaN 基板が市販された現在においてもコスト的に高い GaN 基板は発光素子や高出力 LED など一部の用途しか用いられていない。サファイアよりも安価な Si 基板を用いた成長方法が開発され、成長方法が高度な手法が要求されるにも関わらず、サファイア基板から Si 基板への移行が進んでいる。GaN 系の結晶成長は原料に有機金属を用いた有機金属気相成長法（MOCVD 法）が広く用いられている。各層構造の構成元素を含むガスをガスが分解する温度に熱した基板上に吹き付け、成長を行う。各層ごとに順次ガスを切り替えて成長することで異なる組成を持った層構造が作製できる。GaN 系 LED の層構造は図 1-2 に示すように、発光層の InGaN、コンタクト層の GaN で構成されている。n 型には不純物として Si が、p 型には Mg がドーピングされている。結晶成

長には窒素原料はアンモニア、Ga 原料はトリメチルガリウム、In 原料はトリメチルインジウムを用い、基板のサファイアを 1000°C程度まで加熱し、これらのガスを吹き付けて成長を行う。他に高真空中で原料元素を昇華させ、基板に蒸着して成長を行う分子ビーム成長法 (MBE 法)、原料を融点以上に加熱、融液化させ、基板上に順次積層する液相成長法などがある。ZnSe 系は MBE 法が用いられている。結晶成長により積層構造を作製した基板を半導体プロセスにより電流注入できる素子とする。基板上にフォトリソグラフィにより素子の形状のパターンニングや電極形成をおこない、素子を作製する。図 1-3 には青色 LED を用いた白色 LED の素子作製工程を模式図で示した。固体照明に用いられている青色 LED は、基板にサファイアを用いている。サファイアは絶縁物であるため、GaN 結晶の一部をドライエッチングで取り除き、n 型 GaN を露出させ、電極を形成する。1 つの発光素子は通常数 100 μ m 角の大きさで、2 インチから 8 インチの基板上に数千～数万個の素子が作製される。基板上に素子を作製した後、基板を研磨により薄くし、素子に分割するため、ダイヤモンド針やレーザーによってケガキ線を基板に入れる。ケガキ線に沿って、板状の歯を当てて、基板を割ることで、素子に分割する。素子は接続用の端子が付いたフレームに実装し、金などの金属線で配線を行い、透明な樹脂などでパッケージングする。白色 LED は樹脂に蛍光体を混合して素子上に塗布した後、パッケージングする。透明樹脂部の形状により、光の取り出しの向上に役立つとともに、光の配向をコントロールすることができる。本論文ではこの工程の図 1-3(1)の結晶成長に関して第 4 章で、(4)の電極形成に関する議論を第 2 章と第 3 章で行う。また、従来の蛍光体を用いた白色 LED では(10)の工程が必要となるが、第 4 章で議論した黄色の LED を用いることで蛍光体を用いずに透明樹脂を塗布するだけで白色 LED を実現することが可能になる。

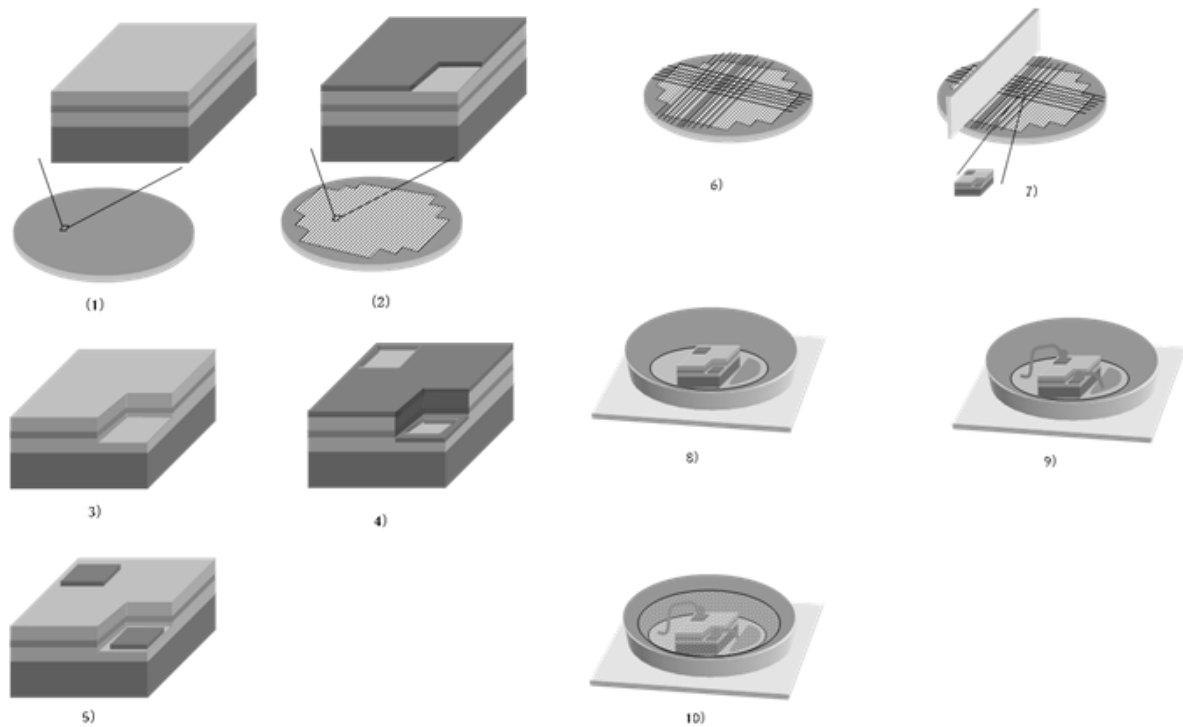


図 1-3 GaN 系 LED の素子作製工程の模式図

- (1) 結晶成長により基板上に層構造を形成する。基板上に数千個以上の素子をフォトリソグラフィにより、一度に作製する。図は 1 素子分の作製過程を示す。
 - (2) n 側電極を形成するために n 型 GaN が露出するまでドライエッチングを行う。ドライエッチングを行う箇所のみ開口したレジストマスクを形成する。
 - (3) レジストをマスクとしてドライエッチングを行う。
 - (4) 電極を形成する部分が開口したレジストマスクを形成する。通常は n 側と p 側とで異なる電極金属を形成するため、n 側、p 側別々に形成する。
 - (5) 電極金属を蒸着する。レジストを剥離とともに、レジスト上に蒸着された金属が除去され、開口部のみに電極が形成される。通常は、電極が形成されていない領域の表面保護や表面電流の絶縁のため、電極部分以外に絶縁膜を形成する工程が入る。
 - (6) 基板上に素子サイズの間隔でダイヤモンド針やレーザーでケガキ線を入れる。
 - (7) ケガキ線に沿って、板状の刃を当て、押し割る。直行する方向も行い、素子サイズに分割する。
 - (8) フレームに素子を固定する。半田や銀ペーストを用いる。
 - (9) フレームの端子にそれぞれの電極から、金属線で配線を行う。配線は Au 線や Al 線が用いられる。
 - (10) 蛍光体を混合した樹脂を塗布する。光取り出しや配光制御のため、透明な樹脂を整形して形成する。
- (光エレクトロニクスとその応用 (オーム社) 学術振興会 光エレクトロニクス第 130 委員会編： 7 章 3.1 半導体発光素子の作製と評価技術より)

1-1-3 ワイドギャップ半導体発光素子における技術的課題

半導体素子において、効率の動作向上は、消費電力の低減だけでなく、素子の高出力時の動作温度の低減、放熱のためのヒートシンク等の部品の簡略化、低コスト化、動作温度の低温化による素子信頼性の向上等様々な進展が得られる。ワイドギャップ半導体発光素子においても重要な開発課題であるが、従来のナローバンドギャップな半導体発光素子に比べ以下の点で新たな開発課題が生じている。

1. ワイドギャップな半導体の組み合わせで構成するため、異なる半導体との接合界面であるヘテロ界面や金属との接合界面において、電気伝導を担う電子やホール伝導を阻害する障壁の大きい界面が素子内に存在する。GaN 系や ZnSe 系ではアクセプタの活性化率が低いため、ホールの伝導が阻害される。それにより電流注入のための電極金属との間のコンタクト抵抗が高い。
2. ZnSe 系では実効アクセプタ濃度が結晶の欠陥により低下する。この低下は電気伝導に影響を与える。さらに欠陥が素子の動作時に増殖し易く、素子の信頼性を損なう。
3. GaN 系では従来のナローギャップで用いてきた正方晶系の GaAs 基板や InP 基板を用いることができないこと、GaN 基板は大口径が難しいこと等のため、格子不整合が大きいサファイア基板を用いている。このため結晶欠陥が 10^{10}cm^{-2} 台と非常に多い。さらに発光層に用いる InGaN は非対称性の高い結晶であるために、結晶にひずみが加わるとピエゾ電界を生じやすい。InGaN は In の組成によりエネルギーバンドギャップが 3.4eV から 0.7eV までの範囲を網羅できるため、発光可能な波長の範囲が広いものの、結晶中で In の偏析が生じやすいため高 In 組成の結晶成長が難しい。
4. GaN 系 LED は近年発光効率が飛躍的に向上し、青色 LED の電気-光変換効率は 80% を超える。最も普及している蛍光体を用いた白色 LED(PC-LED)の効率は青色 LED の効率と蛍光体の変換効率の掛け算となるが蛍光体の変換効率は 90%を超えている。伸びしろがほとんどなくなっている。一方、白色を作るための方法として RGB の LED で構成するカラーミックス LED は図 1-4 に示すように高いポテンシャルを持っているが、課題 3 の高 In 組成 InGaN の結晶成長が困難であることから、黄色から赤にか

ける波長域では高効率な LED の報告はない。この波長域での高効率 LED が実現できることで、CM-LED は PC-LED の効率を上回ることが可能である。

以上のような課題について本論文では議論する。

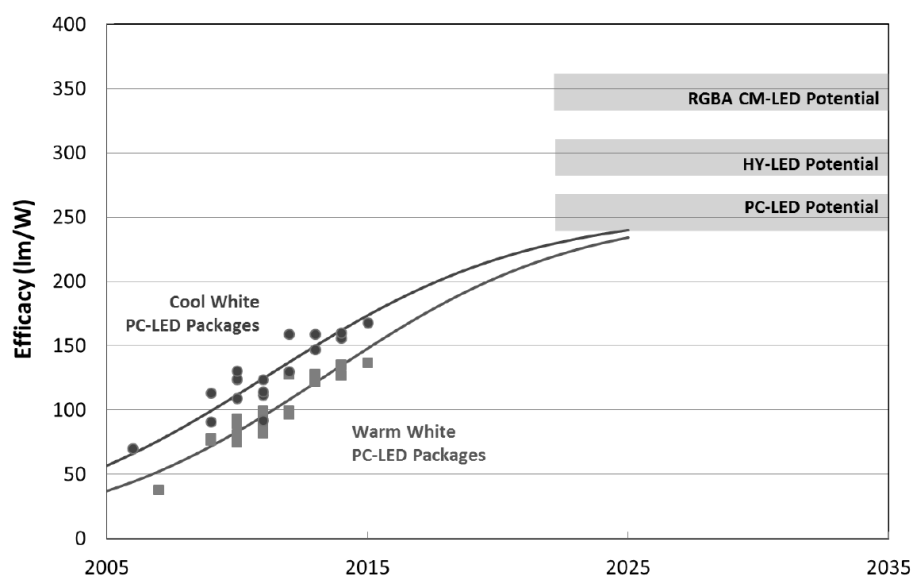


図 1-4 固体照明用光源の白色 LED の効率の推移 ⁶⁾

赤色の蛍光体変換白色 LED(PC-LED)のこれまでの効率の推移と将来期待される RGBA カラーミックス LED(CM-LED)、青色 LED、蛍光体励起緑色 LED、赤色 LED を組み合わせて白色とするハイブリッド LED (HV-LED) の予想効率

1-2 研究の目的

本研究の目的はワイドギャップ半導体素子において、固体照明の光源となる高効率発光素子の実現に向け、ZnSe 系、GaN 系材料を対象とし議論を行う。電気的特性の向上、発光効率の向上を目指し、結晶成長、デバイス作製、評価手法、解析手法の開発と物理的考察を行い、ワイドギャップ半導体の高効率動作を実現するものである。

1-3 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。本序論に引き続き、第 2 章では電圧低減による高効率化を行うため、p 型 GaN と金属電極の間に NiO を挿入した構造を提案する。この構造における界面の電子状態を光電子分光により測定し、測定結果に対して、モンテカルロ (MC) 法を用いて光電子の振る舞いをシミュレーションすることで光電子スペクトル再現する方法を提案し、議論する。第 3 章ではワイドギャップ半導体の電気特性向上のための結晶の高性能化に関して議論する。ZnSe 系発光素子の結晶成長のための基板となる GaAs 上への ZnSe の成長を欠陥、転位少なく、かつ低抵抗を実現するための構造を提示し、その結晶成長方法と構造の評価を議論する。第 4 章ではワイドギャップ半導体の発光効率向上に関して議論する。GaN 系発光素子の高効率な発光層を実現するため、発光層に用いられる量子井戸構造の最適化とその発光メカニズムを議論し、さらに素子化したのちの内部量子効率を定量的に求める方法を提示する。また、高効率な固体照明を目指し、従来の白色 LED で用いられている蛍光体方式より効率の向上が期待される青、緑、赤のもしくは青、緑、橙、赤を用いた LED に必要な GaN 系での可視光長波長 LED を実現するための構造の提案を行い、本構造により効率が向上できることを示し、効率向上がどのようなメカニズムによるかを議論する。最後に第 5 章としてワイドギャップ光半導体の高性能化をまとめるとともに本研究の結論をまとめる。

ワイドギャップ半導体発光素子の高性能化

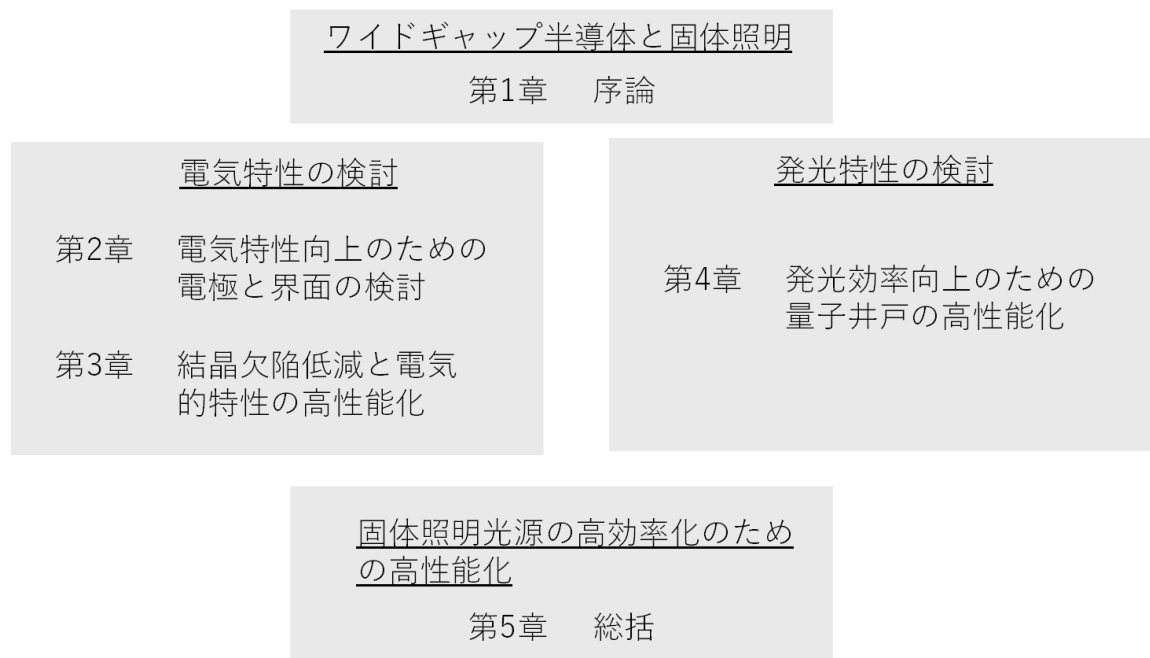


図 1-5 本論文の構成

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, and T. Muka, Appl. Phys. Lett., 62,2390 (1993)
- 2) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys Lett. 48, 353 (1986)
- 3) H. Sugawara, M. Ishikawa, and G. Hatakoshi, Appl. Phys. Lett., 58,1010 (1991)
- 4) I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T. J. Gmitter, and A. Scherer, Appl. Phys Lett. 63, 2174 (1993)
- 5) M. Suzuki, K. Itaya, and J. Okajima, Crystal Growth 33, 749 (1994)
- 6) Solid-State Lighting R&D Plan Solid-State Lighting Program, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy, Jun 2016

第2章 電気特性向上のための電極と界面の検討

2-1 中間層を用いた電圧低減構造の提案と光電子分光による界面の電子状態の測定

2-1-1 GaN 系発光素子の効率向上における電気特性の現状と課題

ワイドギャップ半導体である GaN 系半導体は、発光ダイオード (LED)、半導体レーザダイオード (LD) ¹⁻³⁾、高周波パワー素子 ⁴⁻⁶⁾として実用化研究が進んでいる。GaN 系 LED は青色領域では 80%を超える外部量子効率 ⁷⁾が実現されている。更なる高効率化には抵抗を極限まで低減する必要がある。一方、GaN 系 LD は、光記録用光源として開発がはじめられた。現在では、画像表示向けプロジェクタや車載ヘッドライトの高輝度光源としての応用が進んでいる。レーザの電力光変換効率は 21.7%が報告 ⁸⁾されている。LD は電極のコンタクト面積が小さいため、LED 以上にコンタクト抵抗の低減が求められている。

p 型の GaN の Mg の不純物レベルは数百 meV と非常に深く、室温での活性化率は 10%程度と低い。また、GaAs 系ではコンタクト抵抗を低減するため、電極金属と半導体の合金化を行う。GaN は熱的に安定で金属とのアロイ化には 800°C以上の高温が必要であり、工程上高温のシンターはデバイスの発光領域に用いられている InGaN に結晶的な変化を及ぼすため、低温で工程に制限されており、合金化は難しい。半導体は表面に形成される欠陥、表面再構成、酸化膜などにより電荷に変化が生じ、その影響は半導体表面から比較的深くまで影響を及ぼす。低抵抗のオーミックコンタクトは、デバイスの性能および信頼性にとって重要である。酸素雰囲気中でアニールされた Au / Ni ベースの二層構造は、低抵抗の p-GaN とオーミックコンタクトを形成することができる ⁹⁻¹⁴⁾。この半導体/金属界面と半導体の表面近傍の電子状態を把握することは、素子の性能向上を図るための設計、表面処理等の工程、素子の安定性、信頼性に有用である。

Ho ら ¹⁵⁾ と Chen ら ¹⁶⁾ は、p-GaN 熱処理された酸素原子とのオーミック接触のメカニズムに基づいて、NiO が中間抵抗層として働き、接触抵抗を低減できることを示した。Maeda らは NiO は、p-GaN/ Au 界面でのショットキー障壁高さを減少させる中間半導体層として

作用しないとしている¹⁷⁾。オーミック形成のメカニズムは明らかになっていない¹⁸⁾。Ni/p-GaN および NiO / p-GaN 界面における電子構造上の Ni コントクトの効果を分析するために以下のように検討を行った。バンドアライメントは、材料のエネルギーバンド構造とともに処理条件に依存する。そのため、直接バンドアライメントを測定することが重要となる。X 線光電子分光法 (XPS) は、バンドアライメント解析の最も効果的な技術だが、従来の実験室 XPS のプローブ深さは、数ナノメートルの深さまでしか想定できないため、より深いところに存在する界面を測定するのは困難である。そこで、高い励起エネルギーの硬 X 線光電子分光法 (HAX-PES) を用いる。HAX-PES ではプローブ深さは 10nm を超える。これまでも界面・表面のバンドプロファイルを求める試みが行われてきている。XPS を用いた半導体間のバンドオフセットは確立されている^{19,20)}。しかし、電気特性の改善にはオフセットだけでなくバンドのベンディングとのバンドプロファイルを考慮する必要がある。

高効率な動作を行うデバイスを開発するため、高エネルギー X 線光電子分光によって、半導体の表面近傍と半導体/金属界面に形成した中間層の電子状態の評価を行った。

高エネルギーな X 線で励起された光電子は、大きな運動エネルギーを持つため、金属の特性 X 線を光源に用いた実験室レベルの装置に比べ、深い位置で発生した場合でも、表面から脱出が可能である。通常の実験室の XPS 測定装置では、表面極近傍の情報しか得られないのに比べ、HAX-PES では表面から離れた比較的深い内部の情報を得ることが可能となる。ゆえに金属半導体界面等の HAX-PES を測定し、評価解析を行うことで電子状態の把握が可能となる²¹⁻³⁰⁾。

これまでの報告として、Tanaka らはバンドの曲がりに従って深さ方向にピーク位置が変化することと、スペクトルが検出深さの範囲内で指数関数的に強度が減衰して重なって観測されることとし、スペクトルの解析を行い、(La, Ba)MnO₃においてバンドベンディングを求めている²⁴⁾。また、過去に我々は測定されるスペクトル強度が深さに依存し、かつ、推定した静電ポテンシャルで畳み込みを行うことで、スペクトルを実験から再現することができる技術を報告した²⁵⁾。

一方、光電子分光のスペクトルをモンテカルロシミュレーションより求める試み³¹⁻³⁴⁾が行われており、Agからの光電子放出³¹⁾についての報告がある。半導体でかつ静電ポテンシャルが深さによって異なる系での計算はなされていない。

本件研究では、Spring8において測定したHAX-PESスペクトルについて議論を行う。さらに次章において生成された光電子の振る舞いを一般化し、HAX-PESスペクトルから測定対象の表面近傍でのバンドプロファイルを導出する。X線で励起された光電子の散乱をモンテカルロシミュレーションにより計算し、GaN系半導体内部および金属酸化物界面でのバンドプロファイルを求めることが出来ることを確認した。

ワイドギャップ半導体である GaN 系半導体デバイスの電気的特性の向上を図るため、半導体表面近傍の不純物濃度のコントロール、バンドの不連続を考慮した界面への中間層と導入によるバンドのコントロールの検討を行った。いくつかの構造を作製し、高エネルギーX線光電子分光（HAX-PES）により、半導体表面、金属/半導体界面の電子状態を評価した。半導体のバンドプロファイルをポアソン方程式により近似し、スペクトルをシミュレーションにより解析した。この結果は測定結果とよい一致が得られた。この手法を用いることで半導体の表面近傍のバンドプロファイルと金属界面でのプロファイルを決定することが可能になり、デバイスプロセスにおける設計やプロセス条件の評価に有用な手法となることがわかった。

2-1-2 評価用の試料と HAX-PES 測定

測定対象試料はいずれも n 型 GaN 基板上に MOCVD 法により結晶成長を行った。試料は A、B、C、D それぞれ、レファレンス試料として試料 A：(n-GaN)、Ni 電極に相当する試料 B:p-GaN/ p⁺-GaN(10nm)/ Ni (5nm)、NiO 電極に相当する試料 C:p-GaN/p⁺-GaN(10nm)/NiO (5nm)、p⁺-GaN の試料 D:p⁺-GaN(10nm) を用意した。

Ni 及び NiO は電子ビーム法により蒸着を行い、NiO は赤外ランプ加熱により酸素:窒素 (=8:2) 中 550 度で 10 分間の酸化を行った。HAX-PES 測定は励起 X 線源：SPRING-8 BL47XU ビームライン（二結晶分光器） $h\nu = 7939.79\text{eV}$ でアナライザー：Gammadata Scienta R4000（静電半球型エネルギー分析器）3 号機を用いている。測定系の配置図を図 2-1 に示した。光電子検出角度：80° とし、深い領域の情報が得られる配置となっている。分析領域は約 $0.04 \times 4\text{ mm}$ であり、試料は 5mm 角以上の物を用いた。

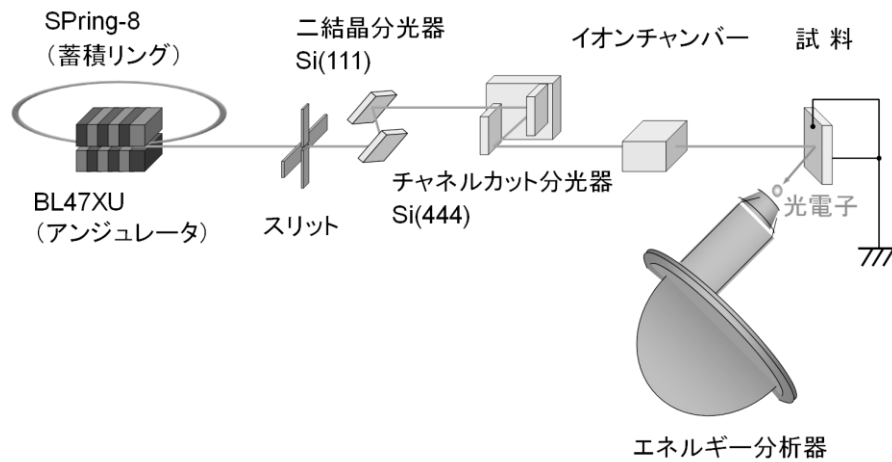


図 2-1 HAX-PES 測定の測定配置図 (SPring 8 の HP より)

2-1-3 HAX-PES 測定の結果と考察

測定により得られる PES スペクトルと半導体の電子状態との対応を図 2-2 に示した。左上の図が HAX-PES で得られるスペクトルである。半導体のバンドとの対応を点線で示してある。半導体の電気特性に直接関係する価電子帯の電子状態を調べるのが本研究の目的である。中央に価電子帯のスペクトルを拡大した。このスペクトルを見ると価電子帯だけでなく構造を持ったピークが近接してあるため、価電子帯の電子状態をこのスペクトルから分離することは非常に困難である。一方、左下の N1s のピークは孤立ピークであり、解析を行いやすい。この N1s のピークは常に価電子帯と同じエネルギー差を保つため、N1s のスペクトルを詳細に解析することで、価電子帯の電子状態を評価できることとなる。

図 2-3 に N1s の HAX-PES スペクトルを示す。参照試料の n-GaN は検出器の分解能程度の幅を持ったガウス型のスペクトルをしており、酸化によるサブピークは見られない。図 2-4 には Ga2p_{3/2} のスペクトルを示した。ピークは分解能に比べ、低エネルギー側に裾を引いた非対称なスペクトルとなっている。これは Ga の表面酸化による影響と考えられる。Ga は酸化の影響を受け易いことがわかる。N のピークを用いることで、酸化の影響を受けずに、価電子帯の電界を解析することが可能である。

図 2-3 の p-GaN 上に Ni 金属、NiO を形成した試料のスペクトルは高エネルギー側に裾を持つ形状となっている。このスペクトル形状を電界によるバンドベンディングとして解析を行うことで GaN 半導体中でのバンドベンディングを同定できる。図 2-5 には Ni と NiO のスペクトルを示した。Ni は酸化によるサブピークは観測されていない。NiO は酸化によるサブピークが明瞭に観測されていることが確認できる。

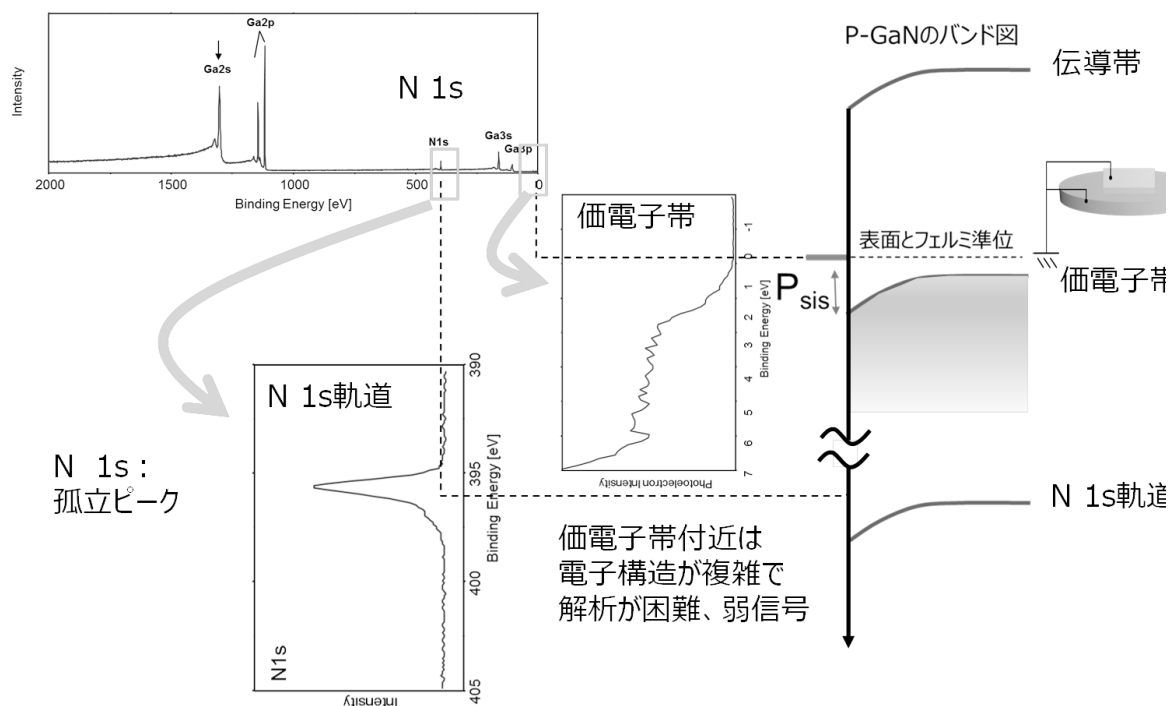


図 2-2 HAX-PES スペクトルと半導体表面の電子状態の関係

N1s のピークは常に価電子帯と同じエネルギー差を保つため、N1s のスペクトルを詳細に解析することで、価電子帯の電子状態を評価できる。

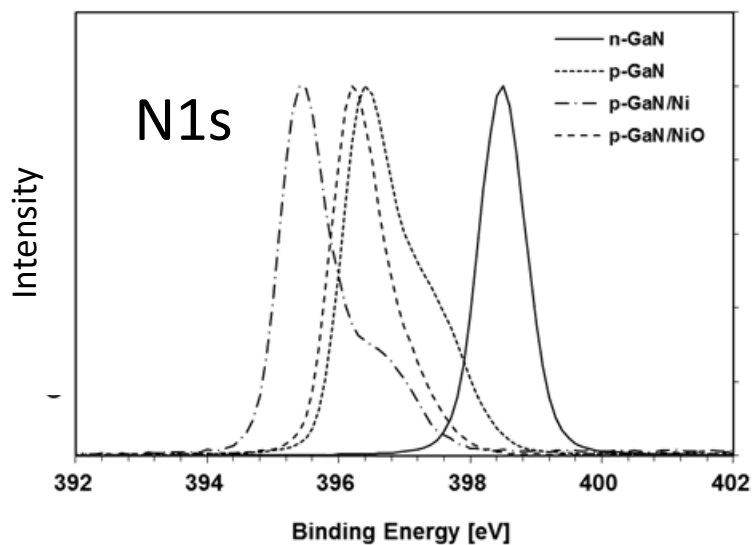


図 2-3 サンプル A、B、C、D の 1 N 1s の HAX-PES スペクトル

基準サンプル n-GaN のスペクトルは、検出器の分解能限界のオーダーの幅を有するガウス型であり、酸化によるサブピークは存在しない。

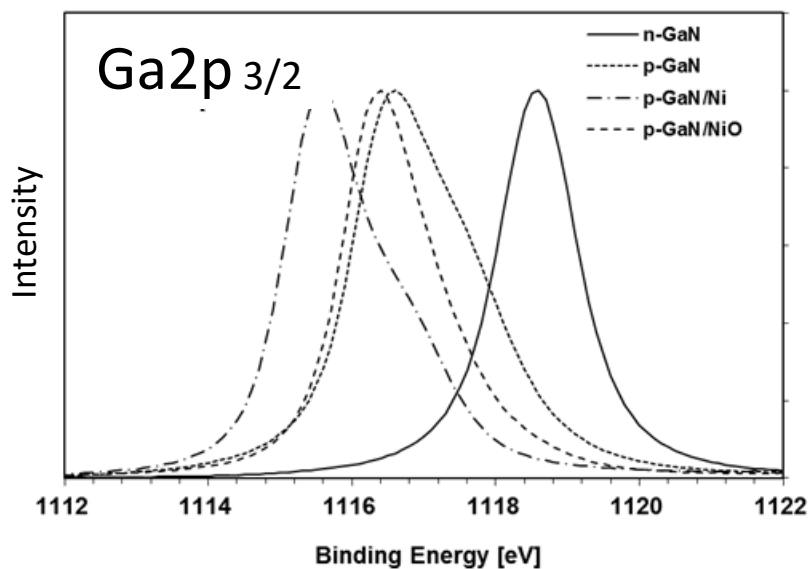


図 2-4 サンプル A、B、C、D の Ga 2p 3/2 HAX-PES スペクトル

ピークの広がり、Ga₂p_{3/2} は、GaN 表面上の Ga の酸化による。Ga ピークは酸化の影響を受ける傾向がある。

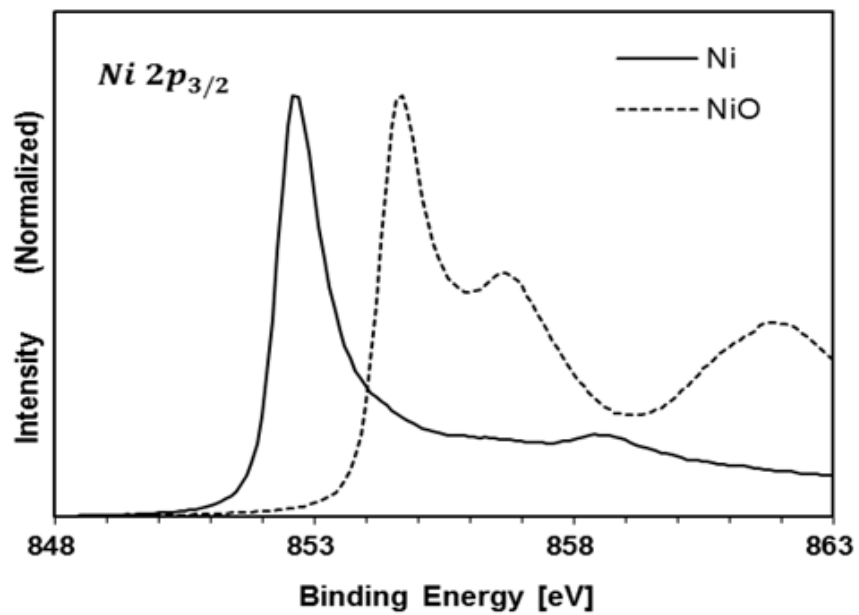


図 2-5 サンプル C および D の Ni 2p 3/2HAX-PES スペクトル。

酸化によるサブピークは Ni では観察されず、酸化によるサブピークは NiO では 856.5eV で明確に観察される。

2-2 光電子分光スペクトルのモンテカルロ法を用いたシミュレーションの提案と検証

2-2-1 解析手法の理論的考察

硬 X 線により励起され生じた電子は内殻準位から励起され束縛エネルギー分を失うものの数 keV 程度のエネルギーを持つため半導体内で拡散移動した後に半導体表面から脱出したのちでも運動エネルギーは非常に大きい。これらの電子が半導体内の静電ポテンシャルのプロファイルに応じて、それらの運動エネルギーが与えられ、加速もしくは減速されるので、脱出した電子のエネルギー分布は、表面近傍バンドの曲がりの情報を運ぶこととなる。(図 2-6) 換言すれば、理論的に抽出された光電子のエネルギー分布と実験により得られたスペクトルを比較することによって、我々は、表面近傍のバンド構造を検査することができる。理論的にエネルギー分布を得る方法としてモンテカルロ法を採用してスペクトルを得ることとした。

硬 X 線による光励起電子のエネルギー分布は次式で与えられるガウス分布で近似する。

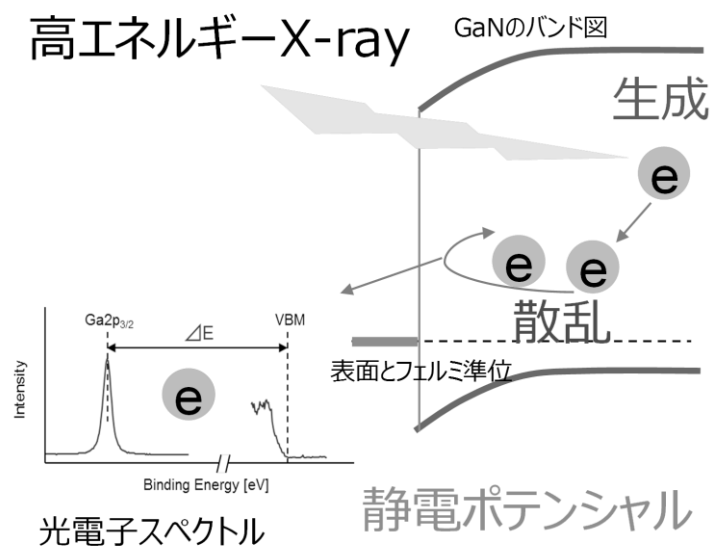


図 2-6 高エネルギーX-Ray により生成された電子の半導体内での挙動

半導体内で生成された光電子は散乱と静電ポテンシャルによる加速の過程が想定される。

$$f(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2-1)$$

ε_0 は、X線の平均強度に対応する光励起電子のエネルギーであり、 σ はエネルギーの標準偏差である。これらの値は、SPRING-8 の BL47XU ビームラインでのエネルギー分解能から決定され、それぞれ 8 keV と 0.3 eV であると設定した。GaN 半導体内部の静電ポテンシャルは、以下に示したポアソン方程式を数値的に解くことによって決定した。

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} = -\frac{q}{\varepsilon} [N_d(z) - N_a(z) + p(z) - n(z)] \quad (2-2)$$

ここで q は素電荷、 k はボルツマン定数、 $\psi(x)$ は静電ポテンシャル、 ε は GaN の誘電率で $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ 、誘電率 $\varepsilon_r = 9.0$ 、 N_a 、 N_d 、 $p(z)$ 、 $n(z)$ はそれぞれイオン化したアクセプタ不純物濃度、イオン化したドナー不純物濃度、正孔濃度、電子濃度である。

ポアソン方程式の境界条件は、 $z=0$ での表面電位 $\psi_s(0)$ と電位が一定に保たれる Z_{MAX} 電位 ($\psi=0$) で与えられる。励起キャリアによって引き起こされる潜在的な変調は無視できると仮定した。これは励起されたキャリアが急速にバルク基板内に拡散し、キャリア密度の変調がキャリア密度及び/または不純物濃度よりかはるかに小さいことが予想されるためである。

一方、半導体内での光電子の輸送は、ボルツマンの輸送方程式に則っているとした。位相空間内での光電子分布関数を $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ とした。非平衡な状況下で、GaN 基板における光電子の輸送はボルツマン輸送方程式によって支配され、次のように表現される。

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} \right)_c \quad (2-3)$$

式 (2-3) の左辺の $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ は、光電子の非平衡分布関数であり、位相空間 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) の時刻 t における確率密度を与える。波数ベクトルと実空間の両方における光電子のドリフト運動を表している。一方、式 (2-3) の右辺は衝突に関する項であり、散乱中心での散乱プロセスで構成される。本研究において、大きな運動エネルギーを持つ光電子の非弾性散乱のうち支配

的な散乱プロセスとして電子 - 正孔対の生成を検討した。一つの電子 - 正孔対生成によるエネルギー散逸は、GaN のバンドギャップエネルギーに近似した。弾性散乱は位相空間でのボルツマン輸送方程式における非平衡分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ を変更しない。このため表面から脱出した光電子のエネルギー分布の形状を変更しない。ボルツマン輸送方程式は一般的なモンテカルロ法を用いて数値的に解を求めた³⁵⁾。表面から脱出した電子のエネルギー分布は $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ から計算される。使用した材料のパラメータ³⁶⁾を表 2-1 にまとめた。

さらに先に求めたポアソン方程式の形状の下でボルツマン方程式を数値的に解くためにモンテカルロ法を用いた。測定データと照らし合わせてポアソン方程式とボルツマン輸送方程式のパラメータの妥当性を検証した。

表 2-1 シミュレーションのための材料パラメータのリスト³⁶⁾

Effective mass of electron	0.2 m_e
Table I Effective mass of hole	1.5 m_e
Energy band gap of GaN	3.4 eV
Intrinsic carrier concentration in GaN	$2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}$
Electron concentration in n-GaN	$1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Hole concentration in p ⁺ -GaN	$1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

2-2-2 モンテカルロシミュレーションによるモデル計算

モンテカルロ法による解法は次のように行った。光励起電子の生成を深さ方向における光励起電子の位置 Z_0 とし、乱数 r_1 を用いて、 $Z_0 = Z_{max} \cdot r_1$ としランダムに選択した。ここで r_1 は $[0,1]$ とし、 $Z_{max}=60\text{nm}$ とした。光電子のエネルギー分布の形状が Z_{max} に大きな値が選択されても影響を受けないことを確認した。運動エネルギー E を有する光電子の波動ベクトルは、極座標系の観点から、以下の式により決定した。

$$Z_0 = Z_{max} \cdot r_1, \quad \phi = 2\pi \cdot r_2, \quad \theta = \cos^{-1}(1 - r_3) \quad (2-4)$$

よって

$$\begin{aligned}
k_x &= k_r \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi, \\
k_y &= k_r \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi, \\
k_z &= k_r \cdot \cos \theta,
\end{aligned} \tag{2-5}$$

$$k_r^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \tag{2-6}$$

となる。

ここで、 r_2 および r_3 は、乱数。これらの式は、実空間における光電子の方向が球の表面上に均一にサンプリングされていることを示唆している。極角 θ が区間 $[0, \pi/2]$ から選択される。そうしないと、電子はほとんど表面に到達しないためである。運動エネルギーは以下の式を介して波動ベクトルと関連している。

$$E = \hbar^2 k_r^2 / (2m) = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) / (2m). \tag{2-7}$$

励起後、光電子はポアソン方程式から得られた静電ポテンシャルの下で時間間隔 t_s の間に自由に移動する。 t_s は、その逆数 $1/t_s$ が総散乱率 Γ よりもはるかに大きくなるように選択された。さらに、静電ポテンシャルは表面付近で一定ではない、したがって、自由飛行時間は t_s の間の電位変動を安全に無視するために十分に短くする必要がある。 $t_s = 0.001\text{fs}$ 、電子 - 正孔対発生に伴う散乱率 Γ は $\Gamma = 2.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ とした。全ての自由飛行の後、電子を散乱させる確率は、 $P_{sc} = t_s \cdot \Gamma$ によって評価された。 P_{sc} と乱数を比較することで、散乱が実際に発生したかどうかを統計的に判断することができる。散乱が選択された場合、光電子の散乱後の状態は、式 (2-1) と同様の式に従ってランダムに選択される。式 (2-4) のように、全範囲 $[0, \pi]$ から選択された極角のみである。これは、散乱が等方性であると仮定することと等価である。その後、電子は次の t_s の間自由に移動する。散乱が選択されなかった場合、電子は別の t_s の自由飛行を継続する。(図 2-7) 上記の手順は、電子が表面または Z_{\max} に達するまで繰り返される。数百万の光電子のシミュレーションを行い、電子の非平衡分布関数を統計的に求めた。表面から脱出し、検出器によって捕捉された電子のエネルギー分布は、表面上の 20nm 四方の窓から放出された電子の非平衡分布関数から求めた。上記のシミュレ

ーション手順は、ペア生成に伴う衝突積分の詳細を含むボルツマン輸送方程式を解くことと等価である。

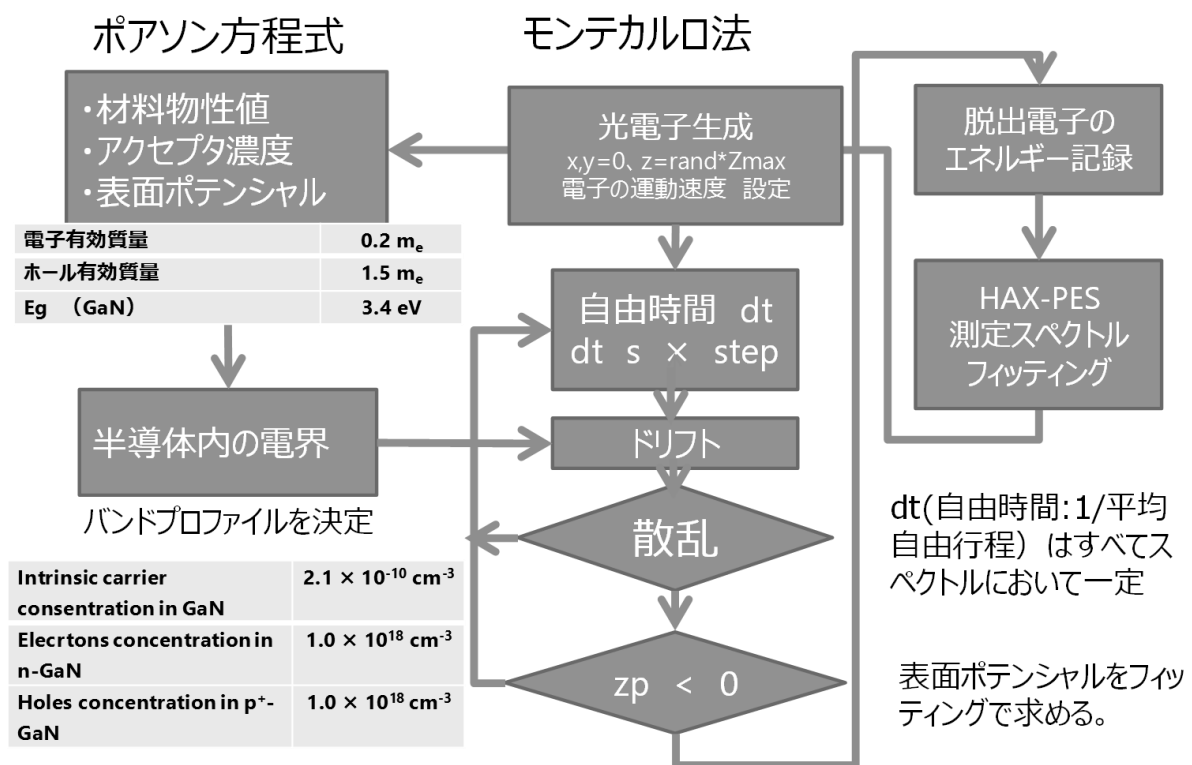


図 2-7 シミュレーションの手順

2-2-3 光電子分光スペクトルのフィッティングによる電子状態推定

表 2-1 に示した物性パラメータを用いてスペクトルフィッティングを行った。結果を図 2-8 に示す。フィッティングは測定結果とよく一致している。ピークの裾には、分析器の装置関数に起因すると考えられるわずかな偏差がある。上記シミュレーションモデルを用いて、表面電位 ψ_s と散乱確率 Γ_{sc} をフィッティングパラメータとして測定データに対してフィッティングを行った。散乱確率 Γ_{sc} はすべての測定結果において一定であると考えられるので固定した。図 2-8 (f) は、表面電位を変化させた場合の測定結果に対する偏差依存性を示した。フィッティングスペクトルは表面電位の変化に対して非常に敏感であることが分かる。

フィッティングにより決定されたパラメータを表 2-2 に示した。

表 2-2 GaN の表面ポテンシャルと界面ポテンシャル、シミュレーションで使われた散乱率 Γ

	n-GaN	p+-GaN	Ni/p+-GaN	NiO/p+-GaN
Surface potential ψ_s (eV)	-0.1	1.8	2.0	1.2
Scattering rate Γ (1/s)	2.5×10^{15}			

図 2-9 に Ni / p + -GaN および NiO / p + -GaN のバンドラインアップの模式図を示した。空乏層の厚さは、p + -GaN の表面から約 30nm である。バンドラインナップを決定する上では相対値が求まればよいので、HAX-PES のエネルギー軸から求まる結合エネルギーの絶対値はここでは議論しない。NiO、Ni、および GaN の順に空乏長さおよび表面電位が低くなることがわかった。フラットバンドからの p + -GaN および Ni / p + -GaN の障壁高さはそれぞれ 1.8eV および 2eV である。これらの障壁高さの値は、p + -GaN が表面状態によってベンディングしていることと Ni / p + -GaN が Ni と p + -GaN の界面のショットキー障壁を形成することとを示している。この値は、p-GaN の真空準位とアクセプタ準位の間の仕事関数 (5.1eV)³⁷⁾ とエネルギーギャップ (7.4eV)³⁸⁾ の 2.3eV に近い値である。NiO / p + -GaN の障壁高さは 1.2eV であり、NiO 中間層によって障壁の低減効果が期待される。NiO 中間層による 2 段階バリアは、ホールの障壁を減少させることが期待される。

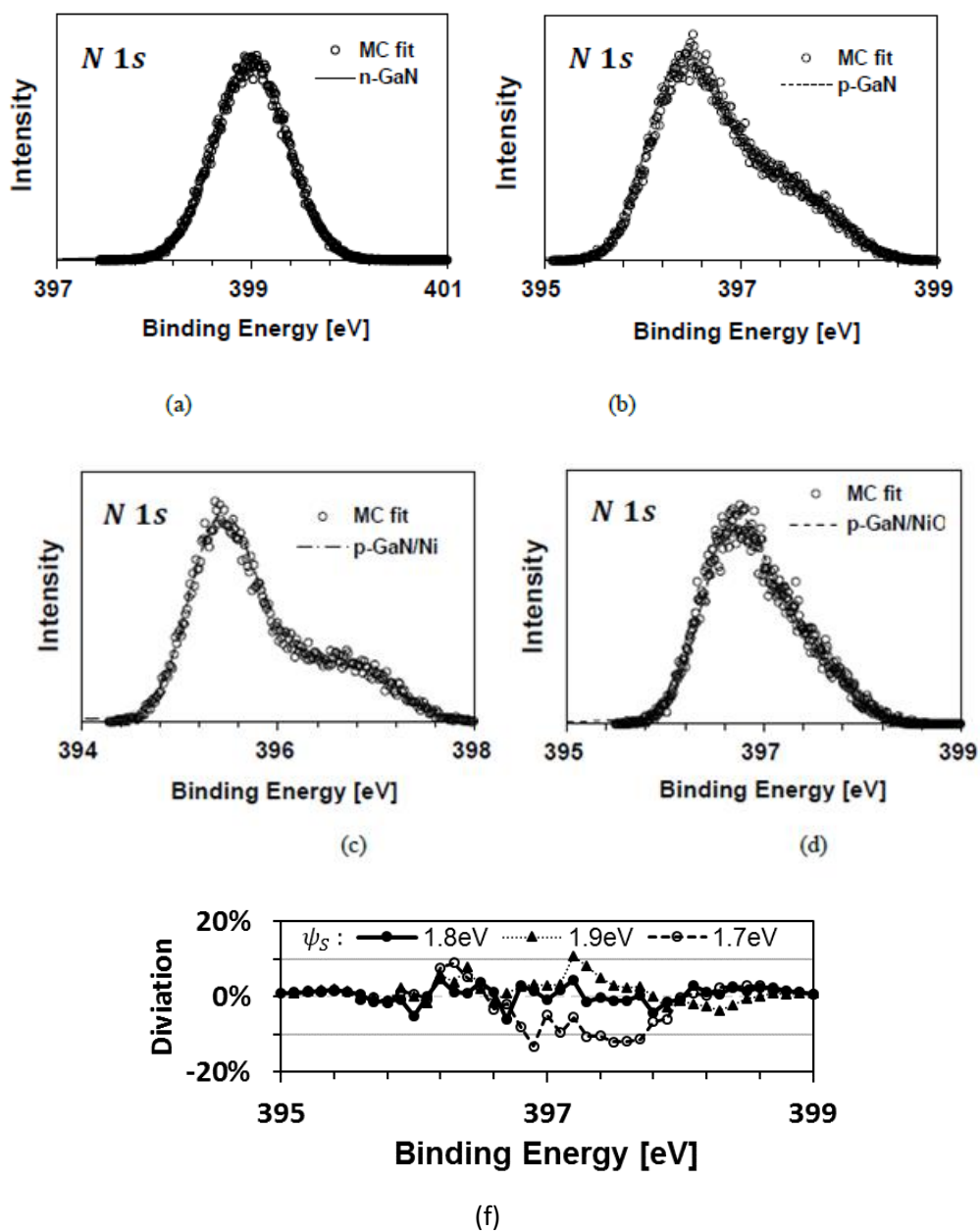


図 2-8 サンプル A、B、C、D の MC 計算フィッティングの結果

(a) n-GaN、(b) p⁺-GaN、(c) Ni/p⁺-GaN、(d) NiO/p⁺-GaN、フィッティングは測定結果とよく一致。(f) 試料 B のスペクトルにおけるパラメータの表面電位 ψ_s の変化に対する偏差依存性 GaN の N1s ピークの光電子スペクトル (実線、点線) と本研究によるシミュレーション結果 (○: 1.7eV、●: 1.8eV、▲: 1.9eV)

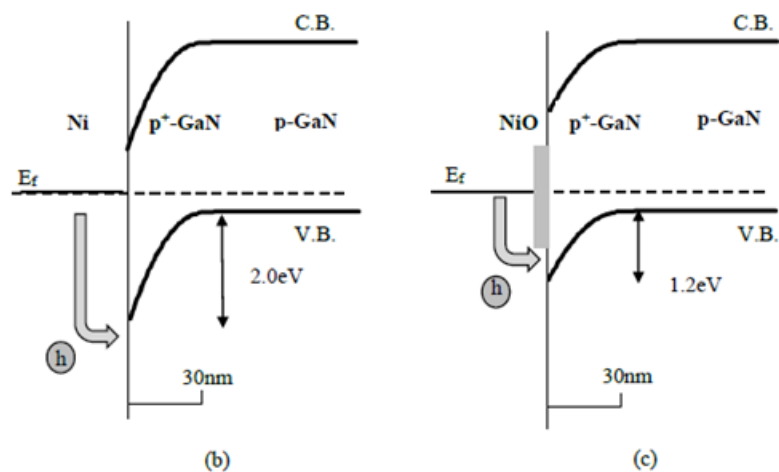
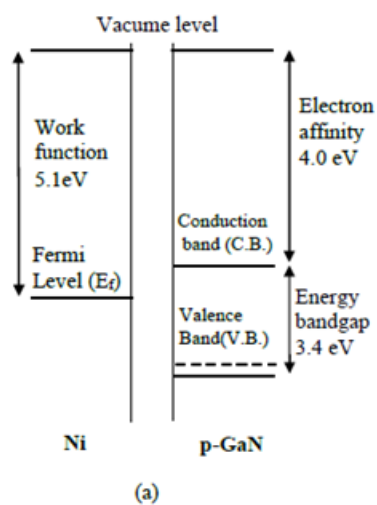


図 2-9 (a)Ni と p-GaN の接合前の価電子帯、伝導帯の関係

フィッティング結果より想定される (b) p+-GaN, (c) NiO/p+-GaN のバンドの模式

2-2-4 まとめ

HAX-PES のスペクトルを光電子の脱出過程をモデリングし、MC シミュレーションにより解析することで半導体内部のバンドプロファイルを推定することが可能であった。電極金属や酸化ニッケルが形成された状態のもと、接する GaN 層界面に生じている障壁や空乏層の厚さが解析できることを示した。

本測定の結果より酸化ニッケルを電極金属と p-GaN の間に形成することにより、中間バンドギャップ層として作用し、障壁高さを低減できることがわかった。酸化ニッケルは、障壁高さを低減できるものの、電気抵抗が高いと予想されるために膜の抵抗低減と薄膜化によりデバイスの抵抗低減を図ることが有効であると思われる。

本研究の解析ではポアソン方程式を用いて電界分布を決定しているが、任意のポテンシャル形状を仮定して MC シミュレーションを行うことも可能である。

本研究の半導体内部のバンドプロファイルを導出する手法により LED、LD、高周波パワーデバイスの GaN 系半導体デバイスの表面とその近傍の電子状態の把握が進み、素子の高性能化、高信頼性化に有益な情報を与えることが可能となる。さらに、他の半導体材料への適用が可能となり、HAX-PES が素子開発における重要な評価手段となることが期待される。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 34, L1332, (1995).
- 2) T. Mukai, H. Narimatsu, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L479, (1998).
- 3) S. Saito, R. Hashimoto, J. Hwang, and S. Nunoue, Appl. Phys. Exp. 6, 111004, (2013).
- 4) M. A. Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, Appl. Phys. Lett. 63, 1214 (1993).
- 5) S. Arulkumaran, T. Egawa, S. Matui, and H. Ishikawa, Appl. Phys. Lett. 86, 123503, (2005).
- 6) Y. Dora, A. Chakraborty, L. McCarthy, S. Keller, S.P. DenBaars, and U.K. Mishra, IEEE Electron. Device Lett. 27, 713, (2006).
- 7) Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, J. Phys. D 43, 354002 (2010)
- 8) T. Miyoshi, T. Kozaki, T. Yanamoto, Y. Fujimura, S. Nagahama, and T. Mukai, IEEJ Trans. Electron., Info. Syst. 128, 744, (2008)
- 9) H. W. Jang and J. Lee, J. Electrochem. Soc. 150, G513, (2003).
- 10) C. L. Tseng, M. J. Youh, G. P. Moore, M. A. Hopkins, R. Stevens, and W. N. Wang, Appl. Phys. Lett., 83, 3677, (2003).

- 11) J. O. Song, K.-K. Kim, S.-J. Park, and T.-Y. Seong, Appl. Phys. Lett. 83, 479, (2003).
- 12) T. Hashizume, J. Appl. Phys. 94, 431, (2003)
- 13) Y. Hagio, H. Sugahara, T. Maruyama, Y. Nanishi, K. Akimoto, T. Miyajima, and S. Kijima, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 2493, (2002).
- 14) H. W. Jang, J. H. Son, and J.-L. Lee, J. Electrochem. Soc. 155, H563, (2008).
- 15) J.-K. Ho, C.-S. Jong¹, C. C. Chiu, C.-N. Huang¹, K.-K. Shih, L.-C. Chen, F.-R. Chen, and J.-J. Kai, J. Appl. Phys. 86, 4491, (1999).
- 16) L-C. Chen, J. Ho, C. Jong, C. C. Chiu, K. Shih, F. Chen, J. Kai, and Li. Chang, Appl. Phys. Lett. 76, 3703, (2000).
- 17) T. Maeda, Y. Koide, and M. Murakami, Applied Physics Letters 75, 4145, (1999).
- 18) H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, (Wiley-VCH Verlag, 2008).
- 19) J.R. Waldrop, R.W. Grant, S.P. Kowalczyk, E.A. Kraut, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 835, (1985).
- 20) E. T. Yu, D. H. Chow, and T. C. McGill, Phys. Rev. B 38, 12764, (1988).
- 21) Y. Toyoshima, K. Horiba, M. Oshima, J. Ohta, H. Fujioka, H. Miki, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, and K. Kobayashi, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 6, 254, (2008).
- 22) Y. Toyoshima, K. Horiba, M. Oshima, J. Ohta, H. Fujioka, H. Miki, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, and K. Kobayashi, Appl. Surf. Sci. 255, 2149, (2008).
- 23) M. Sumiya, Y. Kamo, N. Ohashi, M. Takeguchi, Y.-U. Heo, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nihashi, M. Hagino, T. Nakano, and S. Fuke, Appl. Surf. Sci. 256, 4442, (2010).
- 24) H. Tanaka, I. Satoh, T. Kanki, E. Ikenaga, M. Kobata, J. J. Kim, S. Ueda and K. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., 98, 133505, (2011).
- 25) M. Yoshiki, M. Suzuki, Y. Tsuchiya, R. Ichihara, S. Saito, S. Takeno, J. Jpn. Soc. Synchr. Radiat. Res., 22, 20, (2009) [in Japanese].

- 26) M. Lozac'h, S. Ueda, S. Liu, H. Yoshikawa, S. Liwen, X. Wang, B. Shen, K. Sakoda, K. Kobayashi, and M. Sumiya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14, 015007, (2013).
- 27) K. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 547, 98, (2005).
- 28) R. Schafrank, S. Payan, M. Maglione, and A. Klein, *Phys. Rev. B* 77, 195310, (2008).
- 29) S. Hirose, H. Okushi, S. Ueda, H. Yoshikawa, Y. Adachi, A. Ando, T. Ohsawa, H. Haneda, and N. Ohashi, *Appl. Phys. Lett.* 106, 191602, (2015).
- 30) N. Ohashi, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, J. Li, H. Okushi, K. Kobayashi and H. Haneda, *Appl. Phys. Lett.* 101, 251911, (2012).
- 31) Z. Zhang, T. Koshikawa, T. Iyasu, R. Shimizu, K. Goto, and A. Tanaka, *Surf. Interface Anal.* 35, 818, (2003).
- 32) T. Nagatomi and K. Goto *J. Surf. Anal.* 15, 150, (2008).
- 33) R. Shimizu, and D. Ze-Junf, *Rep. Prog. Phys.* 487, (1992).
- 34) H. Yoshikawa, R. Shimizu, and Z-J. Ding, *Surf. Sci.* 261, 403, (1992).
- 35) C. Jacobini, and P. Lugli, *The Monte Carlo Method for Semiconductor Device Simulation*, (Springer-Verlag, New York, 1989).
- 36) I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 89, 5815, (2001).
- 37) Q.Z. Liu, and S.S. Lau, *Solid-State Electron.*, 42, 677, (1998)
- 38) V. Bougrov, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and A. Zubrilov, *in Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe.*, Eds. M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001), 2

第3章 結晶欠陥低減と電気的特性の高性能化

3-1 ワイドギャップ発光素子の低抵抗化の構造とその結晶成長方法

3-1-1 ZnSe 系デバイスにおける課題

第2章では NiO を電極金属と p-GaN との間に挿入することで障壁の低減効果が生じて素子の動作電圧低減が可能であることを示した。ZnSe 系の発光素子は GaAs 基板上に成長される。これは当時 ZnSe の大型な単結晶の作製が困難で成長用の ZnSe 基板が存在しなかったためである。基板の GaAs と ZnSe では 1eV 程度エネルギーバンドギャップに差があるため、その界面には大きなヘテロ障壁が存在する。このヘテロ障壁は電子やホール注入の妨げになり、素子の動作電圧が高くなる。ヘテロ障壁を低減するため中間のバンドギャップを持つ半導体層を挿入することを提案した。

ZnSe 系 II-VI 半導体は、青緑色発光素子のための有望な材料である。Haase らによる発光素子最初の動作が報告¹⁾されているが、動作電圧は、活性層のバンドギャップエネルギーから予測されるものよりも依然として高く、いくつかの動作電圧低減のための取り組みが行われている。²⁻⁴⁾

p 型 ZnSe と p 型 GaAs のバンドオフセットを低減するために、ZnSe と GaAs の界面に、これらに対し中間の価電子帯の深さを持つ p 型 InGaP 層を導入する方法を提案する⁵⁾。GaAs 基板上の InGaAs 三元バッファ層上の ZnSe の成長は、ZnSe 層の転位密度を低下させると報告されている⁶⁾ InGaP 層上の ZnSe の成長に関する報告はない。リンを含む材料は、表面の酸化および熱脱着プロセスにおいて GaAs と異なる挙動を有することが予想されるため、InGaP の表面処理は高品質の ZnSe 層を成長させるために不可欠である。本章では、InGaP 層上の ZnSe 層の分子線エピタキシャル (MBE) 成長のための表面処理効果と、この InGaP 層を用いることによるアクセプタの挙動の変化について報告する。

3-1-2 表面処理方法と結晶成長方法

GaAs に格子整合した p 型 InGaP 層 (200nm) を p 型 (100) GaAs 基板上に有機金属化学気相成長法 (MOCVD) により成長した。MOCVD では GaAs 基板を $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (8 : 1 : 1) 溶液中でエッチングし、清浄面を露出させたのち、MOCVD 炉に導入した。炉内で AsH_3 を供給しながら昇温処理を行い、表面酸化膜を除去した。 AsH_3 に加え、トリメチルガリウムを供給し、GaAs のバッファ層を 100nm 成長したのち、 AsH_3 をトリメチルインジウムと PH_3 に切り替え InGaP を成長した。さらに InGaP 保護の目的で InGaP 層上に GaAs キャップ層 (50nm) を成長した。いずれも p 型の伝導性を得るためにビズシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp^*Mg) をドーパントとして使用した。MBE 成長炉に導入前に InGaP 保護の目的で InGaP 層上形成した GaAs キャップ層を $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (8 : 1 : 1) 溶液中でエッチング除去した。その後硫黄処理法を含む以下の 3 つの表面前処理を行い^{7,8)} 前処理の効果を検討した。

試料 A については、InGaP 表面を有するウェハを 30 秒間 HF に浸漬し、MBE チャンバに装填する前に水中で 60 秒間リンスを行った。成長の直前に、従来の GaAs 熱処理に用いられる温度である 580°C で 5 分間加熱した⁹⁾。熱処理後、基板温度を成長温度まで下げた。

試料 B では、ウェハを 30 秒間 HF に浸漬し、 $\text{P}_2\text{S}_5 : (\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 100ml 中 : P_2S_5 2g) に 30 秒間浸漬し、水中で 60 秒間リンスを行った。成長前の加熱処理は行わなかった。

試料 C では、ウェハを HF 中に 30 秒間浸漬し、水中で 60 秒間リンスを行った。試料 B の場合と同様に、試料 C の成長前に加熱処理は行っていない。

試料 B および C については、基板を成長温度に直接加熱した。

MBE 法で ZnSe を成長する際の原料は、元素状の亜鉛とセレンで行った。p 型ドーパントは、プラズマ励起窒素。成長温度は 270°C であり、成長速度は約 $0.6 (\mu\text{m/h})$ であった¹⁰⁾。図 3-1 には前処理検討に用いた層構造を示した。素子の動作電圧を測定するため p-ZnSe の上に量子井戸層と n-ZnSe を形成した。

3-1-3 結晶成長における表面状態と構造評価

試料表面は、高エネルギー電子線回析（RHEED）により、成長の間観察を行った。サンプル A については、ウェハを MBE チャンバに装填した直後に、弱いストリーク状の RHEED パターンが観察された。RHEED パターンは、熱処理温度（580℃）でスポット状になり、ウェハが成長温度（270℃）に冷却された後もスポット状のままであった。サンプル B では、ウェハを MBE チャンバに装填した直後に、明るいストリーク状の RHEED パターンが観察された。ウェハが成長温度まで加熱されると、明るいストリークパターンが維持された。サンプル C では、ウェハを MBE チャンバに装填した直後に、試料 A と同様に、弱いストリーク状の RHEED パターンが得られた。ウェハが成長温度に加熱されると、ストリークパターンは鮮明になったが、輝度は、成長温度での試料 B よりかなり弱いものであった。サンプル A および B について、ストリーク状の RHEED パターンは、成長開始直後に弱くなったが、1 秒以内に回復し明るくなった。一方、サンプル C の RHEED パターンは、ZnSe 成長の開始直後に消失し、回復は分単位の時間がかかり、非常に遅かった。

Growth Procedure	
I. MOCVD Growth of Buffer Layer Lattice Matched to GaAs	n- ZnSe
	MQW
	p- ZnSe
II. Sulfur Treatments	InGaP Buffer
III. MBE Growth of ZnSe Layer	GaAs Buffer
	GaAs Sub.

図 3-1 前処理検討に用いた層構造

素子の動作電圧を測定するため p-ZnSe の上に量子井戸層と n-ZnSe を形成

図 3-2 には ZnSe 層の成長開始から 1 分後の RHEED パターンを示す。この結果は、サンプル A および B と比較して、サンプル C の場合には界面形成が乱れていることを示している。成長したサンプルは、二重結晶 X 線回折、透過型電子顕微鏡 (TEM)、キャパシタンス電圧測定 (CV)、オージェ電子分光法 (AES) などで評価を行った。

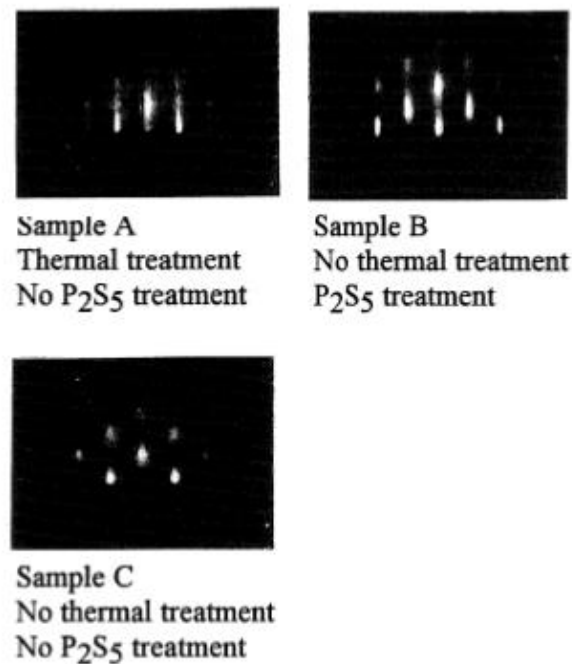


図 3-2 3 種類の前処理を行った後、成長した ZnSe 層の成長開始後 1 分の RHEED パターン

試料 A：昇温処理のみ、試料 B：P₂S₅ 処理のみ、試料 C:昇温処理、P₂S₅ 処理ともに無

二結晶 X 線回折によるこれらの層の試験は、全ての試料について InGaP 層上に単結晶 ZnSe 層が得られたことを示した。層の厚さは約 5 μ m であった。表面処理に関係せず (400) X 線回折ピークの典型的な半値全幅 (FWHM) は約 100 秒であった。この値は、GaAs 基板上に直接成長した ZnSe 層の値と同等である。図 3-3 (a) は、サンプル A の明視野断面 TEM 画像である。GaAs 基板、InGaP 層、ZnSe 層の順にフラットな界面を保ち積層されている。図 3-3 (b) は、サンプル A の p 型 ZnSe と p 型 InGaP との界面の高分解能 TEM 像を示して

いる。ZnSe 層と InGaP 層との間の界面は良好な格子整合を保っていることが観察される。前述のように、RHEED パターンの挙動はわずかに異なっていたが、TEM 観察像からは、サンプル B および C とともにサンプル A と同じように良好な格子整合性を示した。

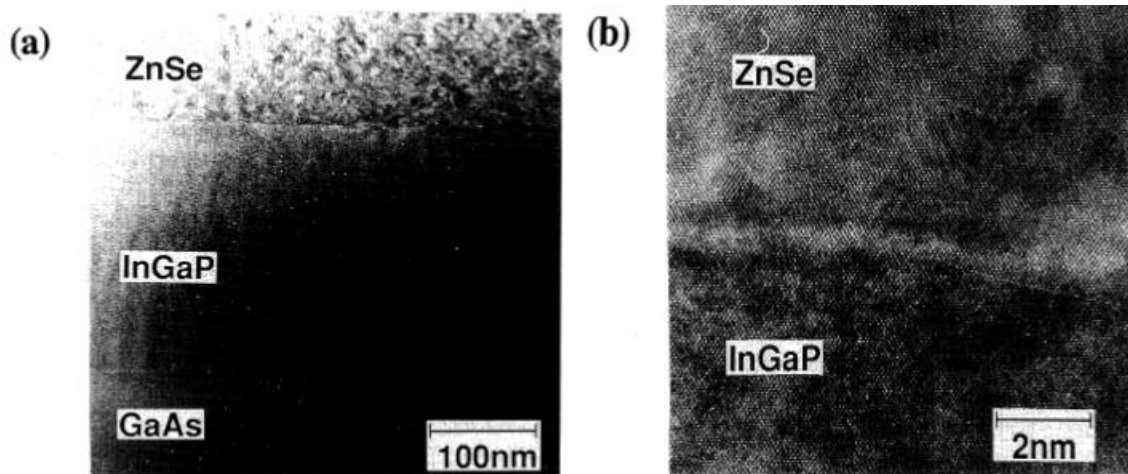


図 3-3 (a) p 型 GaAs 基板上に成長させた p 型 ZnSe / p 型 InGaP ヘテロ接合の明視野断面 TEM 像 (InGaP 層の厚さは約 200nm) (b) p 型 ZnSe と p 型 InGaP との界面の高分解能 TEM 像

実効アクセプタ濃度 $[Na-Nd]$ は、電気化学的 C-V 測定によって測定した。p 型 ZnSe の実効アクセプタ濃度深さプロファイルを得るために、段階的に化学的にエッチングを行い、各エッチングステップの後に C-V 測定を行った。表面からの深さはエッチング速度から決定した (図 3-4)。図 3-5 は、サンプル A、B、および C の実効アクセプタ濃度深さプロファイルを示す。サンプル D は、比較のために GaAs 基板上に成長した典型的な p 型 ZnSe 層である。試料 D の表面処理は、580°C で化学処理なし。p 型 ZnSe 層中の窒素濃度は 2 次イオン質量分析法 (SIMS) による測定により行った。4 つのサンプルすべて約 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。

実効アクセプタ濃度 $[Na-Nd]$ の深さプロファイル測定により次の結果が分かった。サンプル C の実効アクセプタ濃度 $[Na-Nd]$ は、他のサンプルよりもはるかに低かった。サンプル A および B の RHEED パターンは、成長開始時のみサンプル C と異なっていたが、サンプル C

の[Na-Nd]は、p 型 ZnSe 層全体にわたって低かった。ZnSe 成長の開始は、p 型 ZnSe 層全体の電気的活性に影響する可能性がある。サンプル A、B、および D について、p 型 ZnSe 層と基板または InGaP 層との間の界面に低いアクセプタ濃度領域が見出された。対照的に、SIMS によって測定された窒素の濃度は、p 型 ZnSe 層全体にわたって均一であった。InGaP 層を有する層の界面における低アクセプタ濃度領域の幅は減少することが判明した。低アクセプタ領域の幅は、ヘテロ接合の予想される空乏幅よりも広いので、電気的活性の増加は、表面材料および調製による欠陥の減少によって引き起こされ则认为られる。

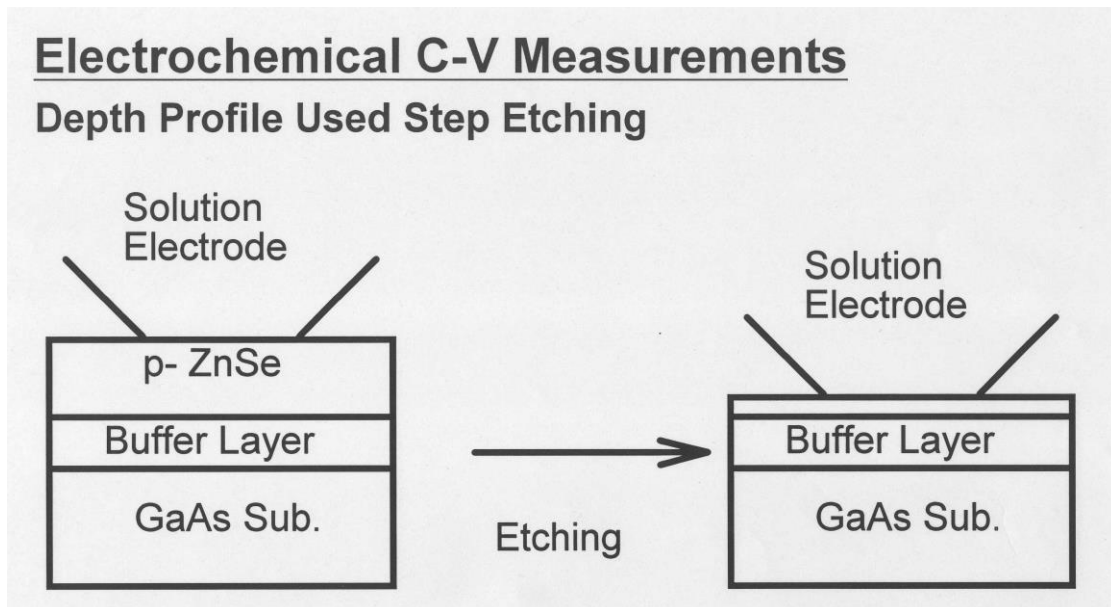


図 3-4 ステップエッチングによる C-V 測定の模式図

段階的にエッチングを行い、各表面でのアクセプタ濃度を測定

図 3-6 (a) および (b) は、試料 A および B それぞれについて、AES によって測定した ZnSe と InGaP との間の界面の Zn および Ga プロファイルを示す。RHEED 観察および C-V 測定では、サンプル A と B との間に明白な違いは見られないが、サンプル B の界面は、AES 測定によってサンプル A の界面よりも急峻に見える。試料 A については、それぞれの元素の相互拡散層が生じたが、これは 580°C までウェハを加熱することによる ZnSe 成長前

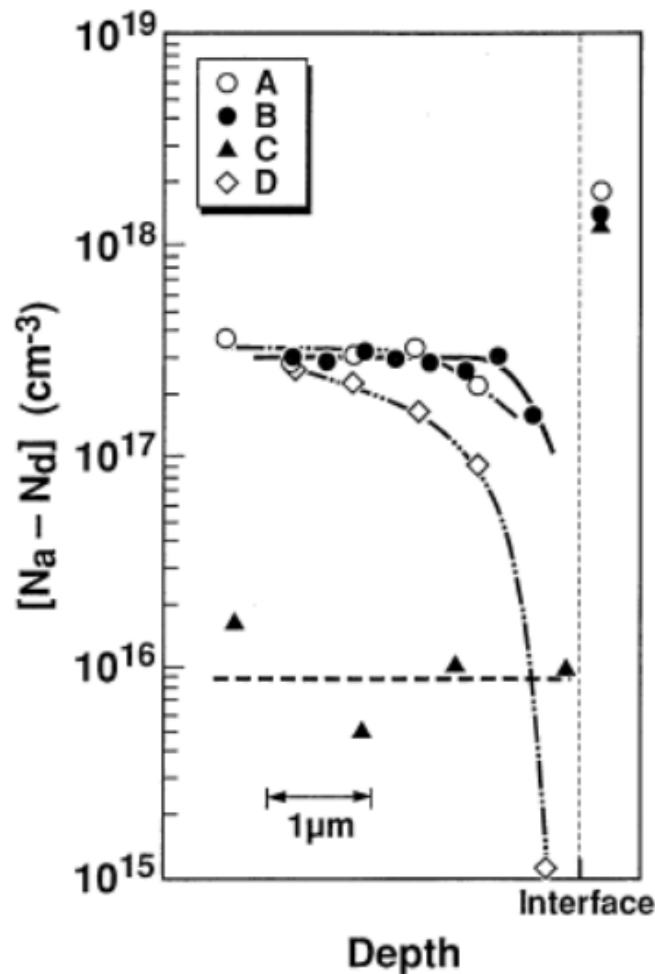


図 3-5 ステップエッチングを用いた電気化学的 C-V 測定による試料 A、B、C、D の正味のアクセプタ濃度 ($[Na-Nd]$) プロファイル

サンプル D は、比較のために GaAs 基板上に直接成長した p 型 ZnSe。GaAs 基板上に InGaP を中間層として挿入した ZnSe 結晶の実効アクセプタ濃度、点線より左が ZnSe 層、サンプル A:通常処理、B:硫化処理、C:前処理無、D: InGaP 層がなく GaAs に直接 ZnSe を成長

の熱処理手順に起因する可能性がある。対照的に、試料 B は急激な界面が得られたが、これは前処理に P_2S_5 処理を行うことによって InGaP 表面を高温に加熱する必要はなかったためと考えられる。

p-InGaP 層を有する p 型 GaAs 基板上に ZnSe の LED 構造を作製した。I-V 測定により (図 3-7)、p 型 InGaP 層上に成長させた ZnSe p-n 接合構造の動作電圧は、p 型 GaAs 基板上に直接成長させた同様のデバイスの動作電圧に比べて低下することが示された。

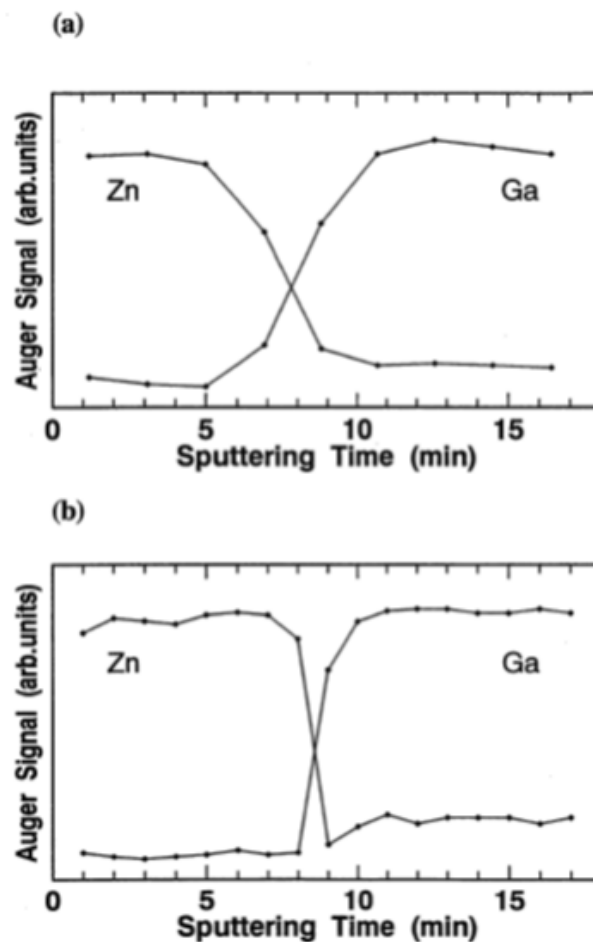


図 3-6 (a) 試料 A および (b) 試料 B の ZnSe 層と InGaP 層との界面におけるオージェ電子分光法による亜鉛およびガリウムのプロファイル

試料 A の表面前処理は、 P_2S_5 処理および 580°C 。サンプル B は、 P_2S_5 処理を行い、熱処理を行わなかった。

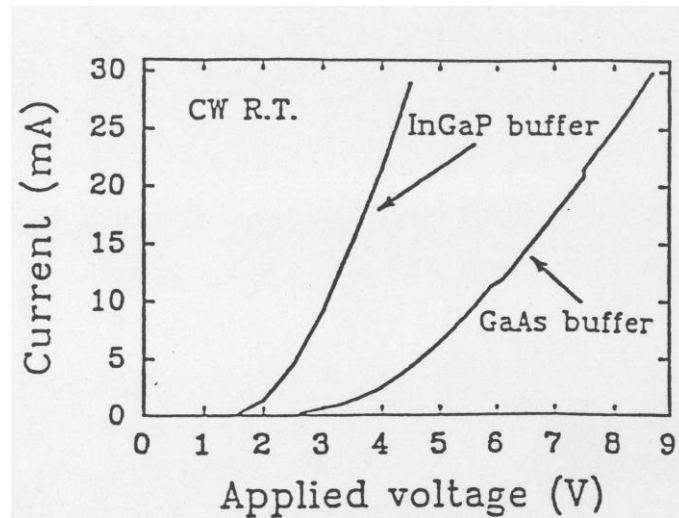


図 3-7 LED 構造での InGaP 層を挿入した構造と GaAs に直接 ZnSe を形成した構造での電流電圧特性

3-1-4 まとめ

InGaP 層上の ZnSe 層の MBE 成長に対する表面処理効果を調べた。熱処理または P_2S_5 処理は、p 型 ZnSe 層のための狭い低[Na-Nd]領域を生成するのに有効である。ZnSe 層と InGaP 層との間の急峻な界面は、InGaP 表面を高温に加熱することなく P_2S_5 処理を用いて作製した。InGaP 層上の ZnSe の成長は、青緑色発光素子動作電圧の低減に非常に有望である。

ZnSe 系半導体結晶は GaAs 基板上に形成されるため、界面で発生する結晶欠陥や大きなバンド不連続による抵抗の上昇といった課題があった。課題解決を検討し、結晶欠陥は GaAs 基板上に ZnSe を成長するための基板前処理方法を検討して、ZnSe の欠陥低減を実現した。さらに電気抵抗に関して GaAs 基板と ZnSe 結晶間に中間層の InGaP 層を形成することを提案した。MBE 成長において、中間層の InGaP 層の表面前処理の効果を調べた。InGaP の表面前処理は界面近傍の ZnSe 結晶中の実効アクセプタ濃度に影響を与えることが分かった。

低温での表面処理もしくは五硫化二磷処理された InGaP は、界面に生じる実効アクセプタ量が低い領域を狭くできる。この表面処理を用いた InGaP 中間層は半導体発光素子の動作電圧低減の方法として有効であることを示した。

GaAs 基板界面及び、InGaP 中間層界面の表面処理がその上の ZnSe 結晶の電気特性にまで影響を与え、さらに ZnSe 系半導体発光素子の電気的特性向上にも寄与することを明らかにした。

参考文献

- 1) M. A. Haase, J. M. De Puydt and M. Cheng: Appl. Phys. Lett. s9 (1991) 1272.
- 2) H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurimikko, W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, G. C. Hua and N. Otsuka: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2045.
- 3) J. M. Gaines, R. R. Drenton, K. W. Habernern, T. Marshall, P. Mensz and J. Petruzzello: Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 2462.
- 4) N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda and Y. Mori: Electron. Lett. 29 (1993) 1488.
- 5) M. Onomura, M. Ishikawa, Y. Nishikawa, S. Saito, P. J. Parbrook, K. Nitta, J. Rennie and G. Hatakoshi: Electron. Lett. 29 (1993) 2114.
- 6) W. Xie, D. C. Grillo, R. L. Gunshor, M. Kobayashi, G. C. Hua, N. Otsuka, H. Jeon, J. Ding and A. V. Nurmikp: Appl. Phys. Lett. so (1992) 463.
- 7) J. A. Dagata, W. Tseng, J. Bennett, J. Schneir and H. H. Harary: Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3288.
- 8) Y. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita and S. Fujita: J. Cryst. Growth 111 (1991) 757.
- 9) A. Y. Cho and J. R. Arthur: Progress in Solid State Chemistry, eds. G. Somorjai and J. McCa.ldin (Pergamon, New York, 1975) Vol. 10, p. 157.
- 10) Y. Nishikawa, M. Ishikawa, S. Saito and G. Hatakoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1994) L361.

3-2 ZnSe 系結晶成長における欠陥、転位低減

3-2-1 結晶欠陥と成長条件

前節では欠陥が電氣的な特性に影響を与えることが明らかにした。デバイスが実用的な特性を実現するためには、ZnSe ベースの青緑発光素子の信頼性を改善する必要がある。積層欠陥などの欠陥は、デバイスの寿命を制限する。これらの積層欠陥は、GaAs と ZnSe との界面で発生し、貫通転位を引き起こし、活性層の暗線欠陥を引き起こす¹⁾。積層欠陥は、成長の初期段階における 3 次元 (3D) 成長モードにおいて、組み合わされた島の境界より発生すると考えられる。したがって、積層欠陥を低減するために、2 次元 (2D) 成長モードを実現しなければならない。As と Zn が Ga-As-Zn-Se の結合に伴う生成エンタルピーが小さく²⁾、As 終端面が Zn の移動長を長くすると考えられ、この原理より 2D 成長が実現できると考えられる。As 終端 GaAs 表面に Zn フラックス照射を行い、ZnSe 成長を開始することにより、2D 成長モードが実現できると考え検討を行った。本研究では、ZnSe の初期成長段階における GaAs 表面と Zn 照射時間の影響を欠陥密度に及ぼすことを検討した。

分子線エピタキシー法により成長させた ZnSe 層の欠陥密度を、GaAs バッファ表面再構成と ZnSe の初期成長条件を制御することによって調べた。欠陥密度は、平面視透過電子顕微鏡観察およびエッチピット測定を用いて評価した。(2×4) As 安定化 GaAs バッファ層上の ZnSe 成長初期の Zn 照射時間が長いことが、欠陥密度の低減に特に有効であることを見出した。

3-2-2 GaAs 基板表面の前処理法と成長開始時の成長条件

GaAs バッファ層、ZnSe および $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ ($x = 0.05 \sim 0.09$ 、GaAs に格子整合した) 層を、2 室分子線エピタキシー (MBE) システムによって成長した。II-VI 成長源は、化合物 ZnS および元素 Zn および Se であった。表面再構成は、反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction、RHEED) によって観察した。GaAs バッファ層を III-V 成長チャンバ内の (100) GaAs 基板上に成長させ、最後の GaAs 表面での As フラックスを調整することによって (2×4) または C (4×4) As-安定化表面に制御した。次いで、ウェハを II-VI 成長チャンバに移した。ZnSe 成長初期の成長モードを RHEED パターンと強度で評価し

た。ZnSe 層は約 100nm の厚さであり、これは臨界厚さの下にある。比較のために、ZnSe 層を、(1×1) 再構成表面を有する GaAs 基板上に直接成長した。いくつかのサンプルで 1 μm 以上の $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ 層を ZnSe 層上に成長させた。Zn 照射時間は、ZnSe 成長の初期段階で 0,10,30 秒のいずれかに設定した。

平面透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察のために、試料を機械的研磨および化学エッチング技術によって調製した。積層欠陥、および Shockley 部分転位の境界を定める Frank 部分転位が観察された。また、TEM (D_{TEM}) によって測定された欠陥密度は、Frank と Shockley の部分的な転位の合計である。サンプルを HCl でエッチングした後、エッチピット密度測定によって欠陥密度 (D_{EPD}) を評価した。

3-2-3. 界面での結晶表面状態と結晶欠陥

図 3-8 は、0,10、および 30 秒の Zn 照射下で (2×4) As 安定化 GaAs バッファ表面上に成長した ZnSe 層の平面 TEM 像およびエッチピット像を示す。Zn 照射をしない場合の D_{EPD} は、正確に推定するには高すぎることをわかる (図 3-8 (a))。 D_{TEM} は $8 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ であった (図 3-8 (b))。この密度範囲では平面 TEM 像による評価が望ましいことがわかる。図 3-8 (c) および (d) は、それぞれ 10s の Zn 照射下の (2×4) As 安定化 GaAs バッファ表面上の ZnSe 層のエッチピット像および平面図 TEM 像である。このサンプルの D_{EPD} は $7 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ であり、 D_{TEM} も $7 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ であった。図 3-8 (e) は、30 秒間の Zn 照射下での (2×4) As 安定化 GaAs バッファ表面上の ZnSe 層のエッチピット像である。この場合の D_{EPD} は $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ であった。対応する平面図の TEM 画像図 3-8 (f) では、積層欠陥は観察されなかった。いくつかのサンプルを調べると、 D_{EPD} が D_{TEM} とほぼ等しいことが確認できた (図 3-9)。欠陥密度の観測可能な範囲は、 10^6cm^{-2} 以上の場合は D_{TEM} で評価するのが良く、 10^6cm^{-2} 未満の欠陥密度の場合には D_{EPD} で評価するのが良いことがわかる。また、欠陥密度はどちらで評価しても同じ値が得られることがわかる。欠陥低減に関する Zn 照射の効果の結果は図 3-9 の D_{EPD} と D_{TEM} の関係の結果によりサポートされる。

図 3-8 に示したように、(1×1) GaAs 表面に Zn を照射しない GaAs 基板上の ZnSe 層の D_{TEM} は、 $7 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ と高かった。Zn 照射は GaAs バッファ層上の ZnSe の欠陥密度の低

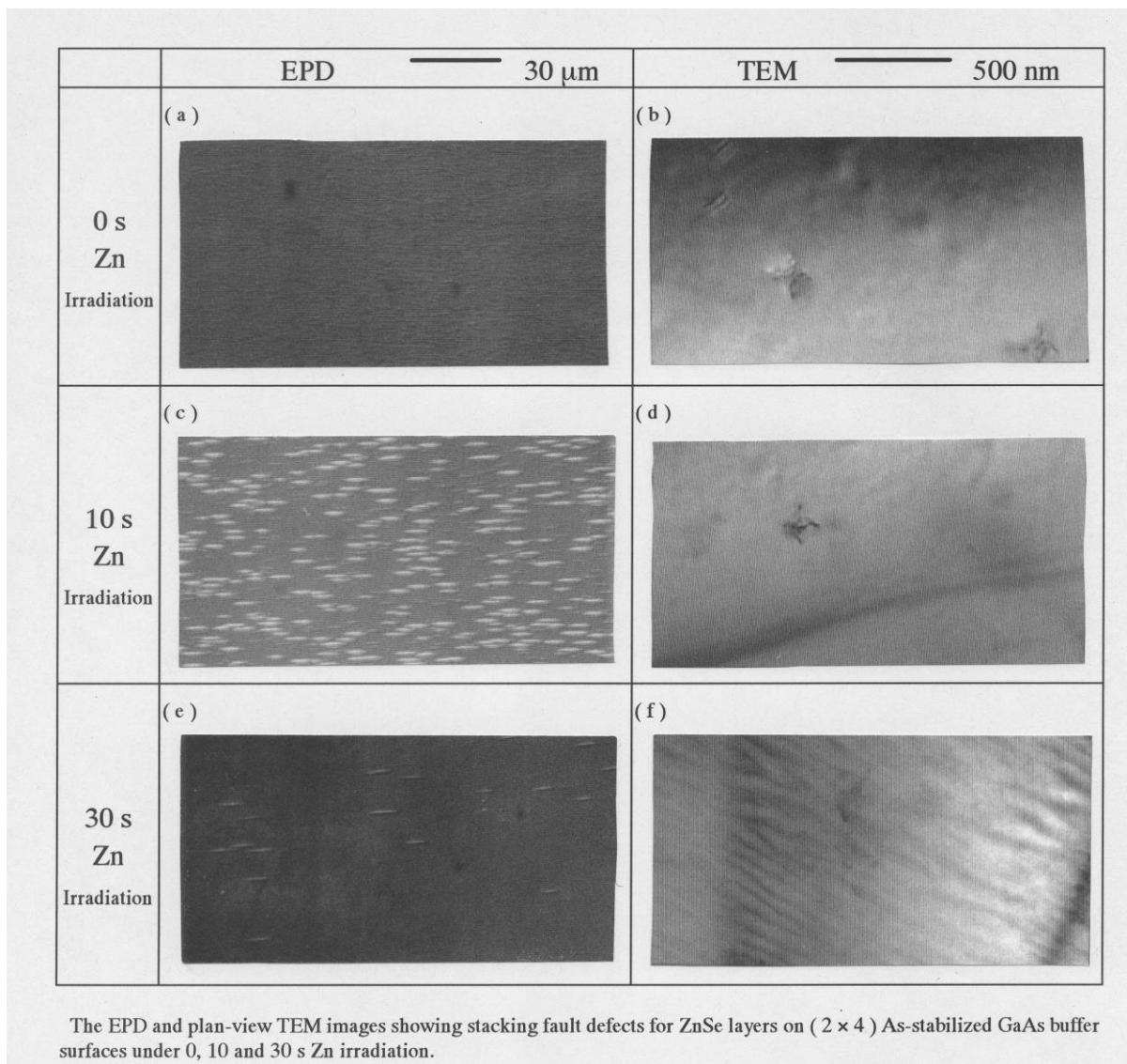


図 3-8 10,10,30 秒間の Zn 照射下での (2 × 4) As 安定化 GaAs バッファ表面上の ZnSe 層の積層欠陥を示す EPD および平面図 TEM 像

減に有効であると考えられる。(1 × 1) GaAs 表面は酸素の脱離により不均一であると考えられているため、2D 成長に必要な Zn と Se のマイグレーションは初期 ZnSe 成長では制限されていた。(2 × 4) 表面再構成の GaAs バッファ層に ZnSe 成長の前に、Zn 照射することに

よって欠陥密度が劇的に減少した。Zn 照射をしない場合と比較して、As 終端 (2×4) GaAs 表面で長い Zn 照射時間 (30 秒) を使用すると、図 3-10 に示したように欠陥密度は約 3 桁低下することが分かった。GaAs バッファ層の平坦面および As 終端面は、Zn および Se の拡散距離を延ばすことができる。C (4×4) As 安定化 GaAs 表面の As 被覆率は、1.75 と推定され、(2×4) As 安定化 GaAs 表面のそれよりも大きく、これは均一な表面であると推定される。30 秒間の Zn 照射下での C (4×4) GaAs 表面上の ZnSe 層の D_{TEM} は $7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ で、30 秒間の Zn 照射下で (2×4) GaAs 表面での D_{TEM} は $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ よりもはるかに高かった。したがって、過剰な As は、欠陥密度の低減を阻害したと考えられる。

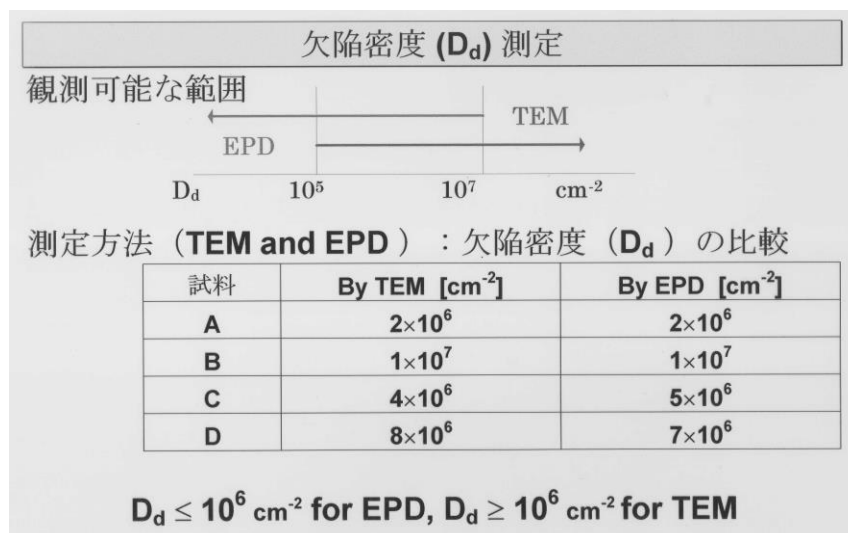


図 3-9 EPD と TEM 観察による欠陥密度の比較 (下) と EPD と TEM による観測可能な範囲(上)

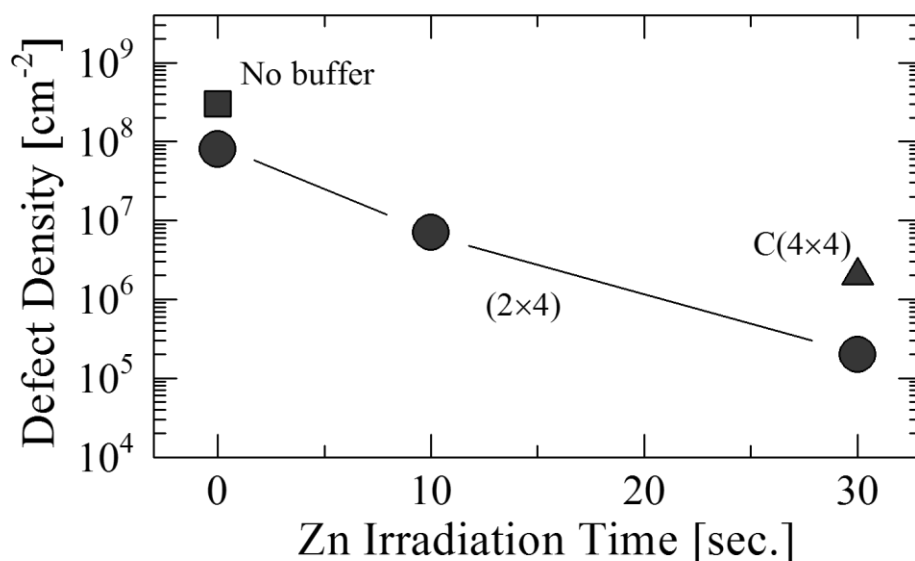


図 3-10 ZnSe 層の欠陥密度と Zn 照射時間

GaAs バッファの (2×4) 再構成面 (円)、GaAs バッファの C (4×4) 再構成面 (三角形)、バッファなしの GaAs 基板の (1×1) 再構成面 (四角形)

RHEED のパターンは、成長前の II-VI 成長チャンバ内のすべてのサンプルについてストリーク状であった。Zn 照射中、RHEED 強度は増加したが、RHEED パターンは変化しなかった。成長が始まると、RHEED の強度は減少した。図 3-11 に示すような RHEED 振動は、長い (30 秒) Zn 照射面に対してのみ観察された。他の試料の RHEED 強度は振動せず、強度が低下しただけであった。この振動の存在は、長い Zn 照射表面で図 3-12 に示したような 2D 成長モードが達成されたことを示している。3D 成長モードでは島状に成長した領域が合体する際に格子歪等による積層の乱れが生じて、積層欠陥が発生する。TEM および EPD によって観察された欠陥密度の減少は、この 3D 成長が 2D 成長になることで実現できたと考えている。比較的長い Zn 照射は、初期成長段階で過剰の As を拡散させ、さらに Zn を終端させることによって表面の平坦性を向上させ、欠陥密度を低下させる働きがあると考えられる。

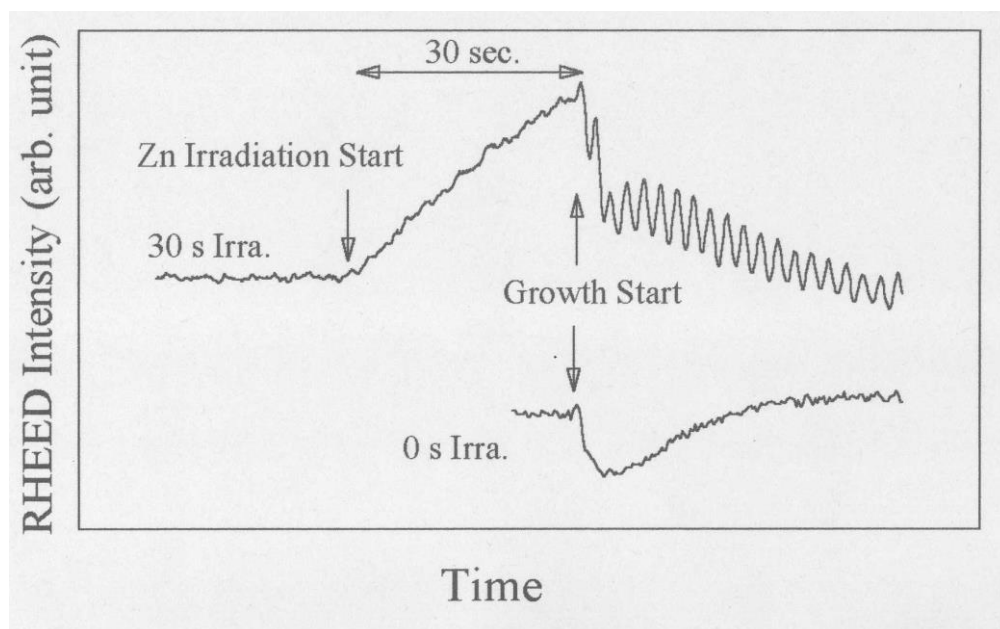


図 3-11 (2×4) GaAs 表面上の初期 ZnSe 成長段階における RHEED 強度変化。

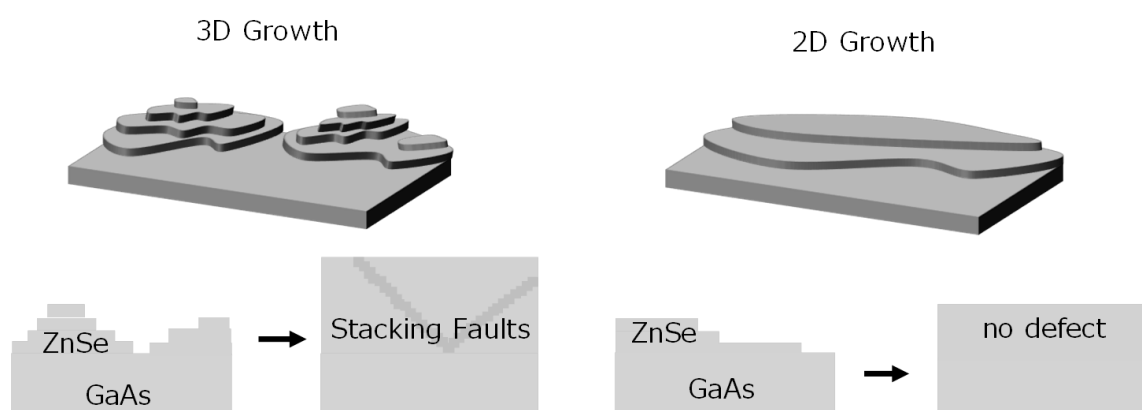


図 3-12 成長モードの 3D Growth モードと 2D Growth モードの模式図

上：表面の鳥瞰図、下：断面図

3-2-4. まとめ

制御された表面再構成および初期成長条件で GaAs バッファ上に成長した ZnSe 層の欠陥密度を、TEM および EPD 測定によって評価した。ZnSe 層の欠陥密度を低減するためには、長い Zn 照射下での (2×4) GaAs バッファ層が有効であることが分かった。さらに、2 次元成長モードを意味する RHEED 振動は、長い照射 (30 秒) 表面のみで観察された。GaAs の表面状態の制御と成長初期における Zn 照射により、欠陥密度を $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ に低減することができた。これらの結果を用いることで ZnSe 系発光素子の信頼性を向上できる。

参考文献

- 1) G. C. Hua, N. Otsuka, D. C. Grillo, Y. Fan, J. Han, M. D. Ringle, R. L. Gunshor, M. Hovinen and A. V. Nurmikko, Appl. Phys. Lett. 65, 331 (1994)
- 2) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttall, J. Phys. and Chem. Reference Data 11 (1982)

第4章 発光効率向上のための量子井戸の高性能化

4-1 GaN 系の量子井戸構造の最適化とその発光メカニズム

4-1-1 GaN 系量子井戸の発光効率における課題

ワイドギャップ半導体である GaN 系の LD は、次世代の高密度 DVD ドライバおよび他の光デバイスにおける光ピックアップのための光源として開発が進められてきた。InGaN MQW 活性層を用いたレーザの室温動作は既に報告されている¹⁻³⁾。しかしながら、MQW 活性領域の光学特性は、発光素子の性能のさらなる改善が可能である。GaN 系発光ダイオードの MQW 活性領域の高効率化が求められている。高効率化の取り組みとして InGaN に基づく MQW のための井戸幅に対するルミネッセンス強度の依存性が低温（77K）の測定条件においてのみ、報告されている⁴⁾。また、室温では、InGaN の発光機構が、量子井戸内のあるエネルギーの極小領域において局在励起子が再結合すると報告されている⁵⁾。InGaN / GaN 系では、微細構造の乱れに起因するルミネッセンス状態に別の発光機構が提案されている⁶⁾。しかし、実際の発行素子が動作する RT での MQW 構造パラメータの PL 特性に関する報告はない。

本研究では、室温における井戸幅および深さに対する PL 強度依存性を調べた。我々は、最適なウェル幅が存在し、深いウェルが RT で PL 強度を増加させるのに有効であることを見出した。InGaN ベースの多重量子井戸（MQW）構造の室温フォトルミネッセンス（PL）を研究した。PL 強度はウェルの幅と深さの影響を受けた。In_{0.15}Ga_{0.85}N ウェルを有する MQW からの最大 PL 強度は、2nm ウェルについて生成された。強度は、より薄いものと厚いものとで著しく減少する。また、PL 強度は、井戸と障壁との間のエネルギーバンドギャップ差によって指数関数的に増加した。深いウェル幅は、発光効率の向上に非常に有効であった。

4-1-2 量子井戸の構造とフォトルミネッセンス測定の方法

測定されたサンプル構造は、GaN 層 ($4\mu\text{m}$) 上に InGaN からなる 量子井戸層、障壁層 および GaN または障壁層と同じ In 含有量を有する InGaN キャップ層 (10nm) からなっている。有機金属化学蒸着 (MOCVD) によって成長させた。バックグラウンドキャリア濃度が 10^{17}cm^{-3} 未満、全ての層はドーピングされていない。MOCVD 成長条件は、電流注入 MQW レーザの場合と同じである³⁾。成長した井戸の In 含有量は 15%、20%および 38%であり、バリアの In 含量は 0%および 5%であった。MQW を形成するためにこれらの井戸と障壁が組み合わされている。ウェルの幅は 1nm から 15nm まで変化させた。ウェルの数は、励起

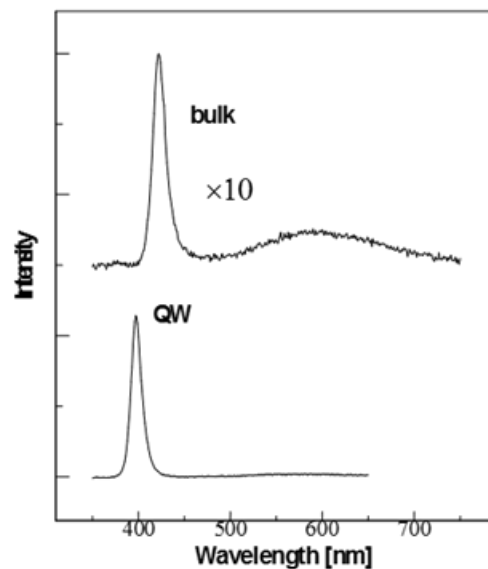


図 4-1 (a) 100nm 厚の InGaN 層と (b) 2nm InGaN / GaN MQW の PL スペクトル

されたキャリア数を一定に保つためにウェル層の総体積を同じに保つように選択され、ウェルの総厚は 75nm であった。パワー密度が $20\text{mW}/\text{cm}^2$ の CW 257nm Ar SHG レーザを用いて PL 励起を行った。

また、室温での面内発光のカソードルミネッセンス (CL) を観測し、発光の強度分布を評価した。CL において MQW 厚さを完全に均一励起するためには 15kV の加速電圧が必要であった⁷⁾。

4-1-3 フォトルミネッセンス測定の結果と考察

図 4-1 に示すように、InGaN / GaN MQW では、100nm の InGaN 層よりもバンド端発光の PL 強度が高いことがわかる。MQW 構造の 550nm 付近の黄色発光は、100nm の InGaN 層と比べて非常に弱い。黄色発光の起源は欠陥状態によるものと報告されている⁸⁾。したがって、薄層または超格子の使用は、欠陥密度を低減するのに有効であると考えられる。

In_{0.15}Ga_{0.85}N / GaN MQW の井戸幅の関数としてのバンド端発光の PL ピーク強度を図 4-2 に示した。PL 強度が最大となるウェル幅は 2nm であり、強度がより薄い場合もしくは厚い場合には減少する。測定温度 77K は井戸幅の減少に伴って強度が指数関数的に増加することが報告されている⁴⁾。室温においては井戸幅に依存した PL 強度の変化は、従

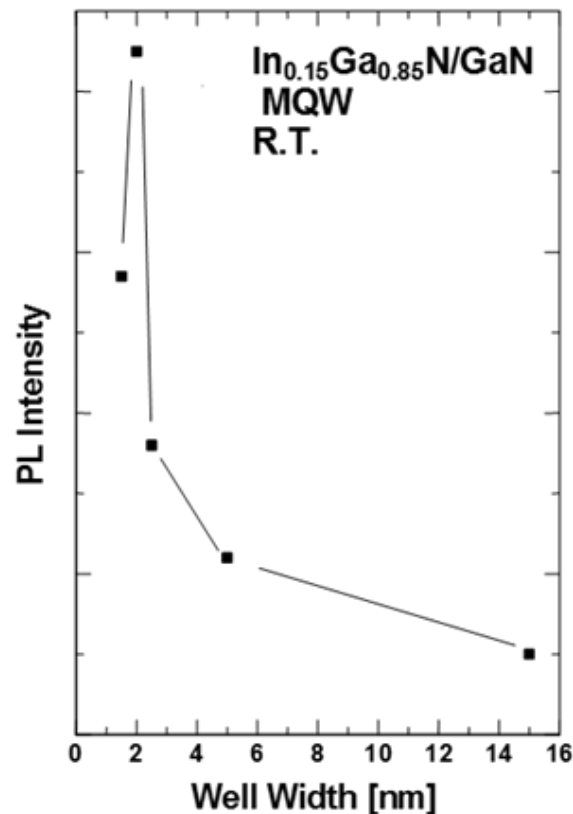


図 4-2 量子井戸幅の関数としての PL 強度。

バンド端の発光ピークの最大値を PL 強度としてしめた。

来の報告と比較して大きな変化をもたらさないことが判明した。2nm 以上の井戸幅の PL 強度低下は、格子不整合緩和によって形成された欠陥の存在、または薄い量子井戸における閉じ込めによるピエゾ効果の抑制によって説明することができる⁹⁾。ホールおよび電子は、広い井戸幅を持つ量子井戸ではピエゾ効果によって空間内で分離する。しかし、両方のメカニズムで 2nm 以下の結果を説明することはできない。井戸と障壁の In 組成が異なる量子井戸 In_{0.1}Ga_{0.85}N と In_{0.2}Ga_{0.8}N を比較すると最大の PL 強度をもたらす井戸の幅は In_{0.1}Ga_{0.85}N の場合よりも In_{0.2}Ga_{0.8}N の場合が井戸の幅が広い。臨界膜厚が PL 強度と井戸幅の関係に影響を与える場合、In 組成が高く、厚さが厚い方の強度が低下する。一方、今回の場合組成が高い方が、井戸の組成が低いものより井戸幅が広い量子井戸で最大 PL 強度をとることから、臨界膜厚が律速しているとは考えにくい。量子井戸が深いことにより障壁側への波動関数のしみ出しが小さくなる、In 組成が高い量子井戸はしみ出しが小さくなることからこの点が PL 強度に影響を与えているものと考ええる。

図 4-3 は、井戸と障壁のバンドギャップ差 (ΔE_g) に対する PL 強度の依存性を示す。これらのデータには、InGa_N および Ga_N 障壁の両方を有するサンプルが含まれる。井戸幅は 2nm に固定されている。発光強度は、井戸の In 含有量よりも、 ΔE_g に強く関連していた。In_{0.2}Ga_{0.8}N / Ga_N ($\Delta E_g = 460\text{meV}$) MQW の PL 強度は、最も浅い In_{0.15}Ga_{0.85}N / In_{0.05}Ga_{0.95}N ($\Delta E_g = 230\text{meV}$) MQW の PL 強度より約 100 倍高い。PL 強度は、400meV 以下の値では ΔE_g に対して指数関数で増加し、800meV で飽和する傾向が見られた。

熱電子放出モデル¹⁰⁾によれば、井戸の深さが増加すると、脱出するキャリアの割合が減少し、したがって発光効率が増加する。このモデルは、これらの結果を説明することができる。

また、井戸の幅を狭くすると最小量子準位が上昇し、有効障壁高さが低くなるため、図 4-2 の井戸幅 2nm 以下の依存性を説明することができる。これは、液体窒素温度において井戸幅 2nm 以下で強度が低下しないことと一致している。

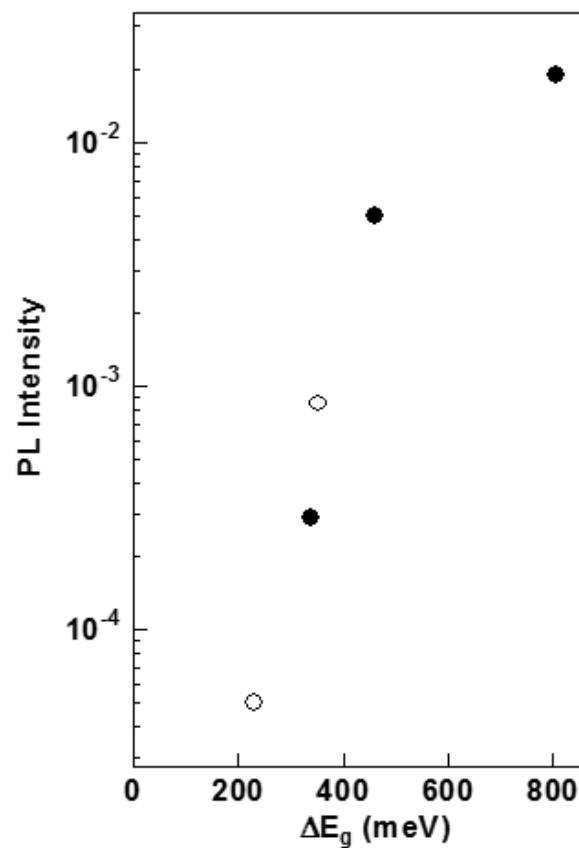


図 4-3 井戸と障壁間のバンドギャップ差 (ΔE_g) の関数としての PL 強度

白丸は InGaN バリア用であり、黒丸は GaN バリア MQW 構造 PL 強度用である。PL 強度は、近端エッジ発光の最大値強度。井戸幅は 2nm に固定した。PL 強度は、 ΔE_g が増加すると増加する。井戸の In 含有量に依存しない。

平面方向の発光プロファイルを、室温のカソードルミネッセンス（CL）を用いて測定した。図 4-4 は、最も浅いウェル（a）（ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N} / \text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ ）および最も深いウェル（b）（ $\text{In}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{N} / \text{GaN}$ ）の CL 画像を示す。これらの結果は、両方の試料についての発光プロファイルが、ダークスポットを有する均一ではなく、ドット状に発光もしくは発光にムラのあるパターンを示す。透過型電子顕微鏡でこのようなドットは観察できていない。これらの輝点の波長は、400nm の色フィルタでのみ観測されることから発光波長は約 400nm であることを確認した。これらのドット発光は黄色のいわゆる欠陥準位による発光ではない。今回の室温での CL 画像の発光領域は $2\mu\text{m}$ 程度分解能で領域が観察されている。CL では分解能がキャリアの拡散長に律速されるため、InGaN の室温でのキャリア拡散長は、 $2\mu\text{m}$ より小さいことがわかる。（b）の発光強度は（a）よりも強かった。また、（b）の発光ドットの数（a）の数より多い。この結果は、PL 強度の改善が、臨界厚さに関連する欠陥の減少ではなく、発光ドットの増加によるものであることを示している。これはまた、高い発光効率のためにドット状の発光が関係しており、かつ深くて薄いウェルを用いてキャリアの熱電子放出とピエゾ効果を抑制することは、発光効率を向上させるのに有効であることを示している。

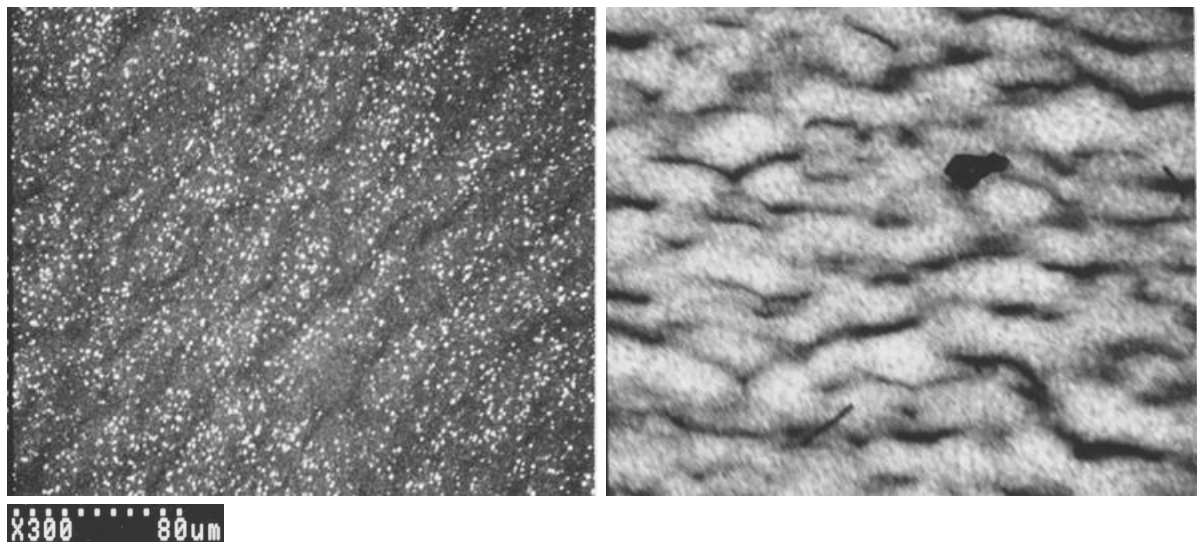


図 4-4 （a） $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N} / \text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ MQW 層と （b） $\text{In}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{N} / \text{GaN}$ MQW 層のカソードルミネッセンス像

4-1-4 まとめ

室温での PL の検討により、 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ / GaN MQW の場合、最適なウェル幅は約 2nm であることを示した。また、井戸の深さは発光強度に大きく影響し、井戸の In 含有量に強く依存しないことが明らかとなった。CL 観測よりドット状の発光点を観測した。ウェルの深さに依存して、PL 強度は指数関数を介して 200 倍以上増加する。強度増加のメカニズムは、ウェル品質の改善または In 含有量による発光メカニズムの変化よりも、熱電子放出の減少によるものであると考えられる。InGaN で構成される量子井戸では、QW の幅、特に深さに非常に敏感であるため、QW の深さは、実用的な発光素子の MQW 構造にとって深くする必要があると結論づけられる。

参考文献

- 1) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L74.
- 2) I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike and H. Amano: Electron. Lett. 32 (1996) 1105.
- 3) K. Itaya, M. Onomura, J. Nishio, L. Sugiura, S. Saito, M. Suzuki, J. Rennie, S. Nunoue, M. Yamamoto, H. Fujimoto, Y. Kokubun, Y. Ohba, G. Hatakoshi and M. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L1315.
- 4) H. Amano, H. Sakai, S. Sota and I. Akasaki: Bulletin of Sol. Stat. Phys. and Appl. 1, 3 (1997), 25.
- 5) S. Chichibu, T. Azuhara, T. Sota and s., Nakamura: Appl. Phys. Lett. 69. (1996), 4188.
- 6) E. S. Jeon, V. Kozlov, Y. K. Song, A. Vertikov, M. Kuball, and A. V. Nurmikko, H. Liu, C. Chen, R. S. Kern, C. P. Kuo, and M. G. Craford: Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 4194.
- 7) K. Kanaya and S. Okayama: J Phys D5, (1972), 43.
- 8) F. A. Ponce, D. P. Bore, W. Gotz and P. J. Wright: Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 57.

- 9) T. Honda, T. Miyamoto, T. Sakaguchi, H. Kawanishi, F. Koyama and K. Iga: Record of the 16th Electronic Materials Symposium, (1997), 277.
- 10) H. Schneider and K. v. Klitzing: Phys. Rev. B38 (1988), 6160.

4-2 GaN 系の LED 素子化の内部量子効率測定法の提案と評価

4-2-1 LED における内部量子効率評価の意義

InGaNベースの発光ダイオード（LED）は、固体照明や表示装置として利用されている。多くのアプリケーションにおいて、通常の注入電流密度だけでなく、高い注入電流密度でも、高い量子効率が求められている。エレクトロルミネッセンス効率の低下は、多く報告例がある^{1,2)}。これまでの素子において効率の低下は、発熱量の増加による素子の温度上昇が一般的である。GaNのLEDでは、電流密度が上昇するにつれて他の要因による効率低下に支配されていることがわかっている。これは、DCとパルスモードで測定された電流に対する外部量子効率依存性を比較することによって容易に確認することができる^{2,3)}。電流を増加させて外部量子効率を消滅させるモデルが提案されている。

素子の温度上昇によらない効率低下の原因はいくつかのモデルが提案されている。キャリアの局在によるモデル²⁾は、InGaNベースのLEDについて報告されている。電流注入時に電流分布が均一でなく一部の領域に集中するモデル⁴⁾は、InGaAlPベースのLEDについて報告されている。LEDの効率は、外部量子効率として定義され、外部量子効率は、注入効率、内部量子効率、および抽出効率の積である。内部量子効率は解析的に決定することができるが、決定方法についてはほとんど報告されていない^{5),6)}。この研究では、パルス注入における電流の関数として測定されたエレクトロルミネッセンス減衰時間のデータに基づいて内部量子効率を推定する方法を提示した。

従来の方法として実測から内部量子効率の評価を行い、2つのパラメータを分離する例を示す。内部量子効率 η_i は注入されたキャリアが発光する確率 $1/\tau_r$ 、結晶の欠陥、転位など発光しない準位で結合する非発光再結合確率 $1/\tau_{nr}$ 、から式(4-1)のように表される。

$$\eta_i = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} \quad (4-1)$$

非発光再結合の割合を評価することにより、非発光の要因となる欠陥を減らす結晶成長条件の方向を定めることができる。各確率は寿命の逆数であるため、次の仮定の下、発光寿命の測定から求めることが可能である。結晶自体の内部量子効率は、極低温での発光測定において、量子効率を1、非発光再結合が無視できると仮定すると、低温での発光寿命と発光強度

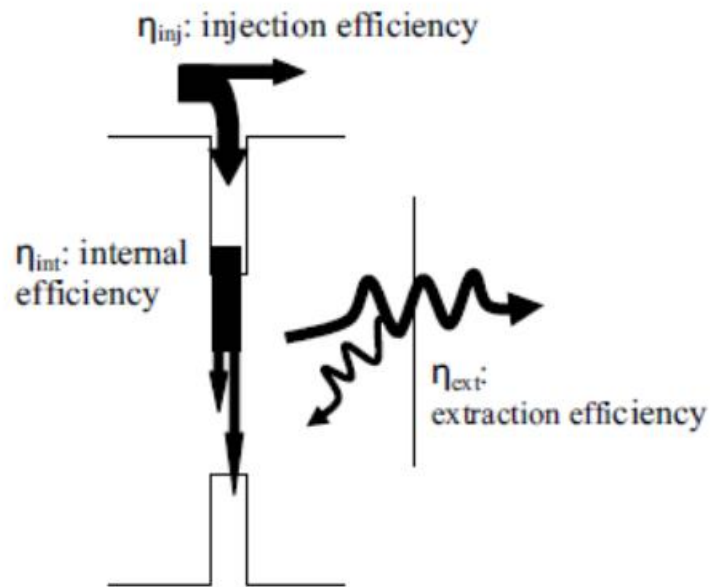


図 4-5 活性層におけるキャリアフローの概略図。各矢印はキャリアと光子を示す。

から室温での量子効率及び非発光再結合確率を求めることができる⁸⁾。このような方法を用いて、結晶成長条件の最適化と光取り出しの最適化を分離し、評価を行うことが可能である。

内部量子効率を推定する方法として、パルス電流注入時のレート方程式に基づいてエレクトロルミネッセンスの減衰の時間変化データを用いた測定原理を提案した。内蔵電界のスクリーニングのために、バイアス電圧を与えたうえでパルス電流を注入した。測定に用いた青色LEDでは、高注入条件で内部量子効率が約70%と測定された。内部量子効率は注入電流によって増加するが、外部量子効率は高注入で減少することが見出された。

4-2-2 理論的考察と実験方法

発光ダイオードの外部量子効率 (η_{ex}) は、図 4-5 に示すように、3つの因子で決定されるため式(4-2)のような積として表される。

$$\eta_{ex} = \eta_{int} \times \eta_{inj} \times \eta_{ext} \quad (4-2)$$

η_{int} は内部量子効率、 η_{inj} は注入効率である。 η_{extr} は光取り出し効率である。エレクトロルミネッセンスの減衰時間を用いてInGaNベースのLEDの内部量子効率を推定した。

キャリアの電流連続方程式は、以下の式(4-3)で与えられる。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{q} \text{div} J - Bn^2 - An \quad (4-3)$$

ここで n 、 J 、 B 、 A はそれぞれキャリア濃度、電流密度、二分子再結合係数キャリア、非放射再結合係数である。パルス電流注入の半導体レート方程式からInGaNベースのLEDの内部量子効率(η_i)を調べる。パルス注入における電流の関数として測定されるエレクトロルミネッセンス減衰時間のデータに基づいて内部量子効率を推定する方法を提案する。内蔵電界のスクリーニングのために、パルス電流はバイアス電圧を印可した下で注入した。青色LEDでは、高注入条件で内部量子効率が約70%と測定された。内部量子効率は注入電流によって増加するが、外部量子効率は高注入で減少することが見出されている。

パルス電流がアクティブ領域に注入される。キャリアの連続方程式は、次式(4-4)で与えられる。

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{1}{qd} J_0 - B(n_0 + \Delta n)^2 - A(n_0 + \Delta n) \quad (4-4)$$

ここで、 Δn 、 d および n_0 は、パルス電流のキャリア密度、活性領域の幅および平衡におけるキャリア密度である。

時間依存キャリア密度 Δn は、式(4-5)を積分して以下のように表すことができる。

$$\Delta n = \frac{1}{C \exp(t/\tau_{EL}) - 1} \quad (4-5)$$

ここで、 C は時間に依存しない因子である。 τ_{EL} は次のように定義される。

$$\frac{1}{\tau_{EL}} \equiv 2Bn_0 + A \quad (4-6)$$

この研究では、バイアス電圧を用いたパルス電流注入でエレクトロルミネッセンスの時間減衰を測定した。LEDの発光ピーク波長は460nmであった。パルス電流の振幅を一定にして、ベース電流密度Jを図4-6のように変化させる。エレクトロルミネッセンスの時間減衰は、パルス振幅が高い場合、キャリア密度に依存した。pn接合と量子井戸には電界が内蔵されているため、内蔵電界を平坦化するためにはバイアス電圧が必要であった。

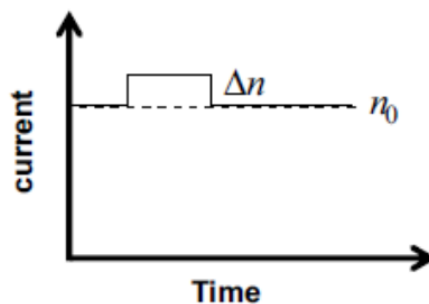


図 4-6 パルス電流注入の概略図。

バイアス電圧による定常電流を流れているところにパルス電圧による電流を加える。この際の定常電流とパルス電流それぞれのキャリア密度を n_0 と Δn とした。

4-2-3 EL 発光寿命測定の結果と考察

図4-7にはパルス注入におけるエレクトロルミネッセンスの時間減衰がプロットされている。

減衰は非単一指数関数であることわかる。 τ_{EL} は式(4-7)でフィティングすることで求めた。

$$\frac{1}{\tau_{EL}} = \sqrt{A^2 + \frac{4B}{q}J} \quad (4-7)$$

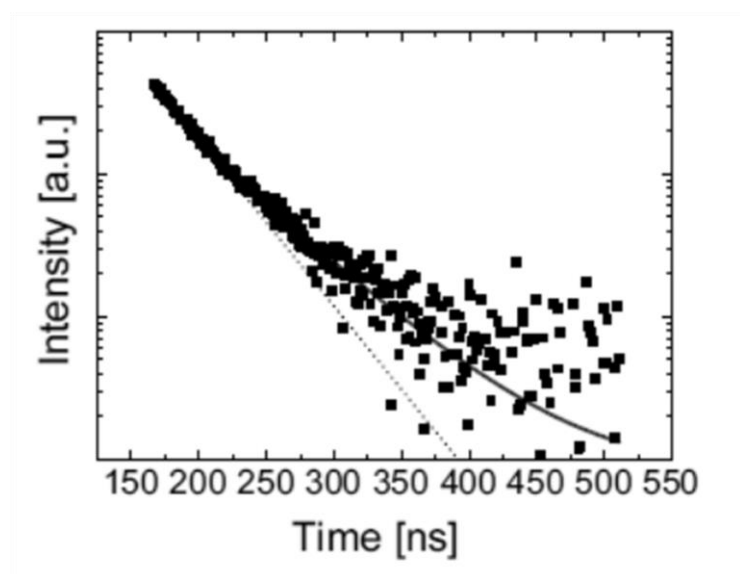


図 4-7 エレクトロルミネッセンスの時間減衰。減衰プロファイルは、式 (4-5) 関数（実線）および単一の指数関数（破線）

図 4-8 は、サンプルの電流密度の関数としての τ_{EL} を示す。他の τ_{EL} の式は次のとおりである。

$(1/\tau_{EL})^2$ 対 J の線形フィッティングにより、式 (4-7) の A と B の係数は次のように決定される。内部量子効率 η_{int} は、求めた A 、 B 係数により以下のように表される

$$\eta_{int}(J) = \frac{Bn_0^2}{An_0 + Bn_0^2} = \frac{1 - A\tau_{EL}(J)}{1 + A\tau_{EL}(J)} \quad (4-8)$$

図 4-9 には LED の内部量子効率を電流密度の関数としてプロットした。内部量子効率は電流

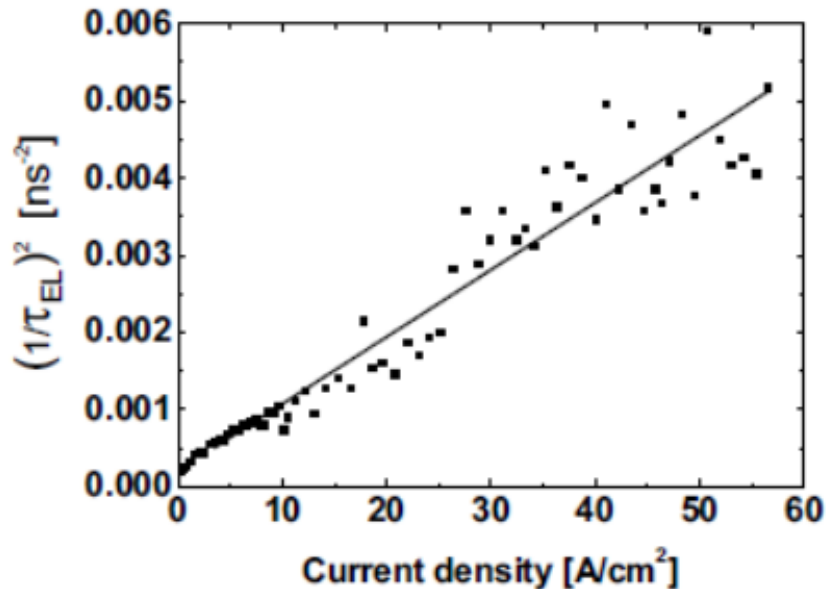


図 4-8 バイアス電圧の電流密度の関数としての $1/\tau_{EL}$ の 2 乗。

実線は、式 (4-6) の関係を示す。

密度に対して増加し、70%で飽和した。一方、外部量子効率、高注入で減少する。これは、電流注入により注入効率または抽出効率が低下したことを示している。Rozhanskyら⁷⁾は、電流阻止AlGaIn層が、GaIn / AlGaIn界面のピエゾ電界のために高電流密度で効率が低下することをシミュレーションにより示した。測定デバイスは電流阻止AlGaIn層を有するが、活性領域における電子の閉じ込めが不十分であるため、高注入条件での注入効率が低下する。Y. Takahashiら⁹⁾は、InGaIn MQWにおける放射再結合中心による電子捕獲プロセスのモデルを提案している。彼らは、電子リザーバ層を追加することによって、ELスペクトル強度が大幅に向上することを見出した。ここに示した単純なモデルでは、活性領域における電子の閉じ込めが弱いため、電流を増加させて外部量子効率を消滅させる原因となり得る。G. Hatakoshi⁴⁾は、電流注入による電流分布の変化が光取り出し効率を低下させるため、外部量子効率が低下するモデルを提案している。電流拡散層と電流ブロック層が抽出効率に大きな影響を与えることを提案した。

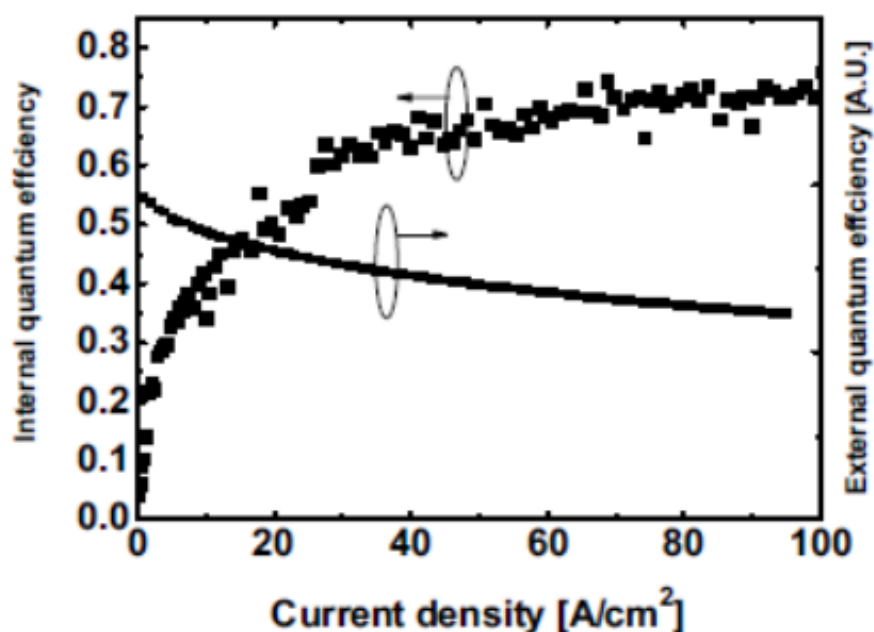


図 4-9 電流密度に関してプロットされた推定内部量子効率（左軸）および測定された外部量子効率（右軸）

電流密度の増加に伴い内部量子効率は 70%まで上昇し、 $60\text{A}/\text{cm}^2$ より高電流密度ではほぼ一定となる。

4-2-4 まとめ

LED素子の電流注入動作時における内部量子効率を測定する方法を提案した。内部効率を測定し、量子効率は電流密度に依存し、注入電流が増加するに従い内部量子効率が増加し、一定値でサチレーションすることを示した。一方、外部量子効率は高注入では減少することが分かった。これは、電流注入により注入効率が低下したことを示していると考えている。我々は電流注入が増加するに従い外部量子効率が低下する現象は、注入効率と取り出し効率の低下が原因であることを示した。

参考文献

1) T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 3976 (1999).

- 2) M. R. Krames, J. Bhat, D. Collins, N. F. Gardner, W. Gotz, C. H. Lowery, M. Ludowise, P. S. Martin, G. Mueller, R. Mueller-Mach, S. Rudaz, D. A. Steigerwald, S. A. Stockman, and J. J. Wierer, *phys. stat. sol. (a)* 192, 237 (2002).
- 3) M. Baeumler, M. Kunzer, R. Schmidt, S. Lui, W. Plestchen, P. Schlotter, K. Kohler, U. Kaufmann, and J. Wager, *phys. stat. sol. (a)* 204 (4), 1018 (2007).
- 4) G. Hatakoshi, *Proceedings of the IEEE/LEOS 3rd International Conference on Numerical Simulation of Semiconductor Optoelectronic Devices* (2003), p. 21.
- 5) Y. Kawakami, K. Omae, A. Kaneta, K. Okamoto, Y. Narukawa, T. Mukai, and S. Fujita, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 6993 (2001).
- 6) M. S. Minsky, S. Watanabe, and N. Yamada, *J. Appl. Phys.* 91, 5176 (2002).
- 7) I. V. Rozhansky and D. A. Zakheim, *phys. stat. sol. (c)* 3(6), 2160 (2006).
- 8) Y. Kawakami et al., *J. Phys. Cond. Mater.* 13, 6993 (2001)
- 9) Y. Takahashi, A. Satake, K. Fujiwara, J. K. Shue, U. Jahn, H. Kostial, and H. T. Grahn, *Physica E* 21, 876 (2004).

4-3 LED の可視光長波長域での発光効率の高効率化

4-3-1 高 In 組成 InGaN の課題

窒化物系半導体発光ダイオード (LED) は、高効率固体照明として商品化されている。InGaN 化合物半導体は、可視スペクトル全体を含む 365～1900nm の発光波長に対応する 0.65～3.4eV の直接バンドギャップを有する。高効率な青色 LED と緑色 LED が実現されている。青色 LED では 80%以上の外部量子効率 (EQE) が達成¹⁾されている。また、c 面サファイア上の緑色 LED では約 30%という高い EQE が報告²⁾されている。長波長用 AlGaInP ベースの LED 技術により、赤色光の発光は確立されており、黄色と琥珀色の発光は、この材料系が用いられている。よく知られている「イエローグリーンギャップ」の問題のために、窒化物または AlGaInP ベースの材料を使用して約 550～600nm の高効率 LED を

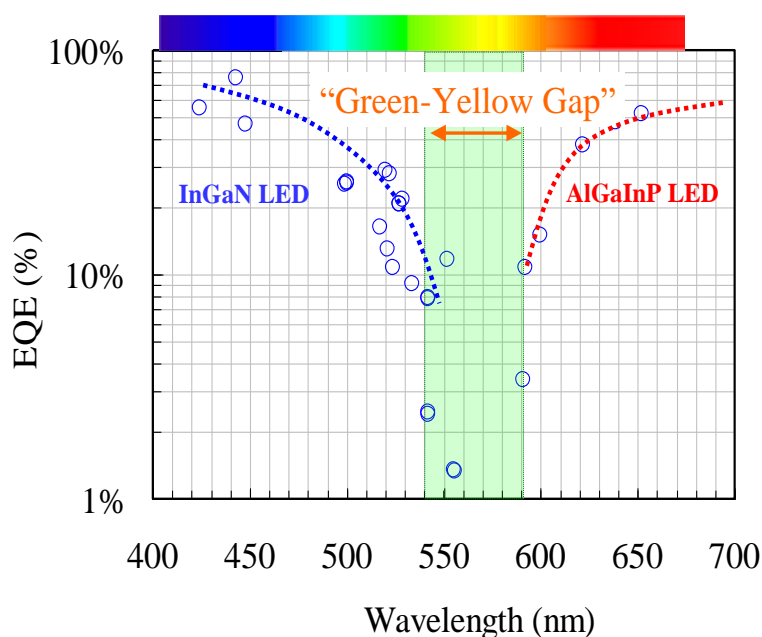


図 4-10 波長と LED の外部量子効率効率 (EQE)

GaN 系では長波長に向かうに従い効率が低下する。AlGaInP 系では短波長に向かうに従い効率が低下する。間の 540nm～590nm の波長域はイエローグリーンギャップと呼ばれ効率の高い LED が実現されていない。

1.2-6)

達成することは困難である³⁾。グリーンギャップスペクトル領域では、EQE は図 4-10 に示すように^{1,2-6)}、黄緑色および黄色波長領域については、10%を超える高効率 EQE の報告はない。この領域では、大きな格子不整合、InGa_N 結晶相の混和性ギャップ、量子閉じ込めシュタルク効果 (QCSE) の 3 つの LED の課題が知られている⁷⁻¹⁰⁾。(図 4-11)

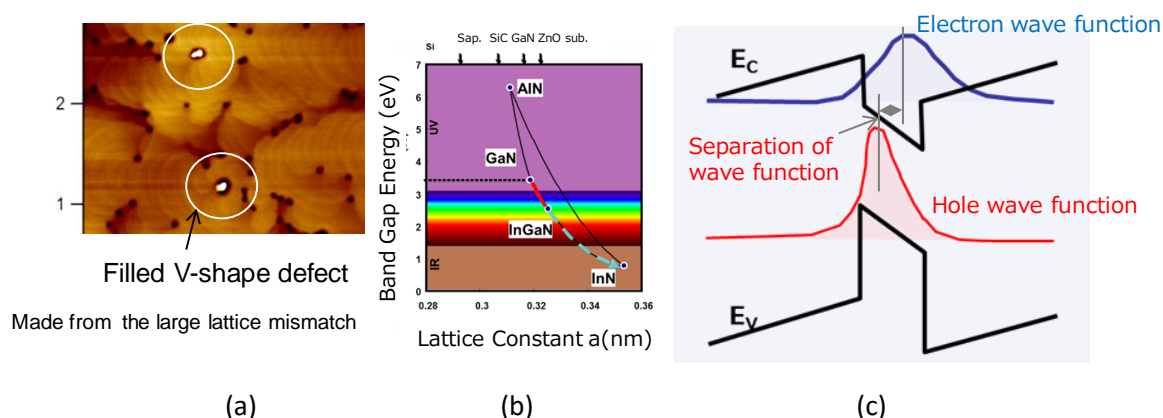


図 4-11 高 In 組成 InGa_N における課題

(a)V 型欠陥での In の凝縮、(b)大きな格子不整合、(c)InGa_N 量子井戸における piezo 効果による電子、ホールの波動関数の偏り。偏りにより波動関数の重なりが小さくなるため、遷移確率が小さくなる。

グリーンギャップスペクトル領域内の LED の EQE を改善するために、様々なアプローチが追求されてきた。(図 4-12) アプローチの 1 つは、非極性または半極性基板を使用して QCSE を制御することである¹¹⁻¹⁵⁾。GaN 半極性 (20-21) 基板および (11-22) GaN 基板を利用した緑色 黄色 LED が報告されている。しかし GaN 基板を用いることはコストが高く、従来の LED 製造プロセスとの生産互換性の観点からサファイア (0001) 基板上の極性 (0001) GaN 系緑色 LED の効率を高める技術が求められている。

他のアプローチは、バンドエンジニアリングによる多重量子井戸 (MQW) 構造の設計と c 面サファイア (0001) 基板上の結晶品質の改善による QCSE の制御である。以前の研究では、井戸と障壁の間の AlGa_N 中間層を用いた MQW のバンドエンジニアリングと、成長条件の最適化を通じた InGa_N MQW の熱安定性の改善によって、緑色 LED の出力が改善されることが示された¹⁷⁾。InGa_N 障壁層が、550nm 未満の領域における InGa_N 量子井戸 (QW)

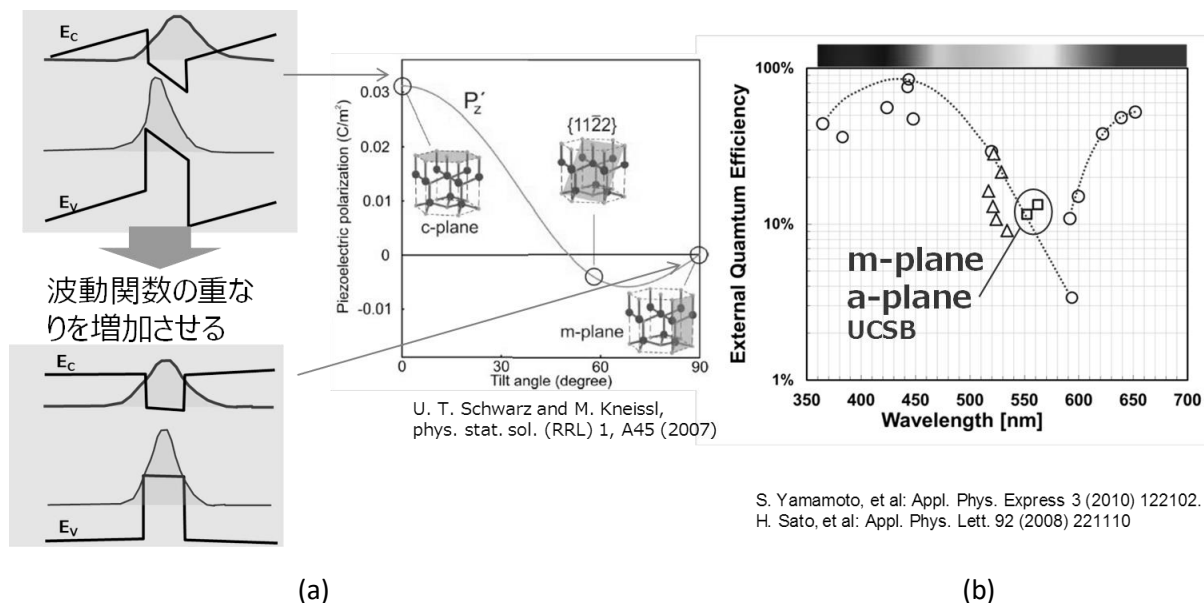


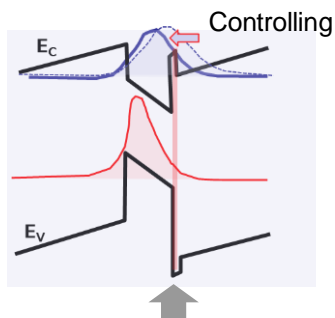
図 4-12 電子とホール波関数の重なりを改善するための試み

(a) GaN 基板を C 面から傾けた方向で切り出し（半極性、非極性基板）、その上に量子井戸を成長することでピエゾ電界を低減する。量子井戸にかかっていた電界がなくなり、波動関数の重なりが向上し、遷移確率が向上する。

(b) 波長と LED の発光効率 ○：GaN 系サファイア C 面基板上 LED の効率と InAlGaP 系 LED の効率、△：市販 LED の効率、□：半極性、非極性基板を用いた LED の効率

の劣化を抑制することを報告している。結晶品質を向上させるためには、QCSE を抑制するのではなく、InGaN バリア層による歪み制御が有効であった¹⁸⁾。(図 4-13)

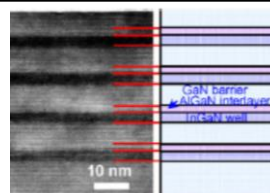
C面サファイア上で波動関数をコントロールできる。



各々の量子井戸AlGaIn層を挿入し波動関数の偏りを制御

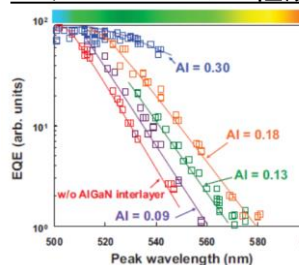
(a)

TEM : MQW with 30% AlGaIn



- 平坦な界面
 - 均一な層構造
- ↓
- 結晶性良好

EQE: AlGaInのAl組成依存



波長が長くなるとEQEが低下

AlGaIn層を挿入
↓
低下が緩やかになる!

T. Shioda et al: Phy. Status Solidi A 209 (2012) 473

(b)上/(c)下

図 4-13 緑色領域での AlGaIn 中間層による効果

(a)中間層の効果を示す模式図、(b)量子井戸に AlGaIn 中間層を挿入した量子井戸の透過電子顕微鏡増、(c)AlGaIn 中間層の Al 組成と緑色領域での外部量子効率の関係

4-3-2 高 In 組成 InGaIn の結晶成長条件と発光層の構造

550 nm 以上のイエローグリーンギャップスペクトル領域で高輝度 LED を実証した。(図 1) (0001) サファイア基板上に成長した LED において、量子井戸のバンドエンジニアリングと 2 段階高温 QW 成長を用いることによりイエローグリーンギャップ領域での LED の効率を向上させた。すべてのサンプルは、LED の光抽出効率を改善するために、サブミクロンサイズのドーム状の凹凸を形成したサファイア基板上に有機金属化学気相蒸着 (MOCVD) によって成長した。使用した原料はトリメチルガリウム (TMG)、トリメチルインジウム (TMI)、トリメチルアルミニウム (TMA)、および使用された V 族原料はアンモニア (NH_3) である。n-および p-型層に使用されるドーピング源は、シラン (SiH_4) およびビス - シクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) を用いた。キャリアガスは水素と窒素

である。サファイア（0001）基板上に厚さ $2\mu\text{m}$ の GaN バッファ層と厚さ $3\mu\text{m}$ の n 型 GaN 層を成長させた。活性領域は、InGaN 井戸層（3nm）、AlGaN 中間層（1nm）、および InGaN 障壁層（10nm）を有する 5 対の MQW からなる。

AlGaN 中間層は、InGaN QW 層と上部 InGaN 障壁層との間に形成した。AlGaN 中間層は、従来の報告よりよりも薄く、より高い Al 組成を有する¹⁷⁾。最後の障壁層の後に、p 型 GaN 層および p^+ -GaN コンタクト層を成長させた。AlGaN 中間層のアルミニウム組成は 40% とし、InGaN 障壁層のインジウム組成は 1% 未満とした。InGaN QW のインジウム組成は、23（LED-1）、25（LED-2）、および 26%（LED-3）とした。各層のインジウムおよびアルミニウムの組成は、X 線回折（XRD）および二次イオン質量分析によって測定した。XRD ピークの半値全幅（FWHM）から求めたエッジ型およびらせん型貫通転位の密度は、それぞれ $4 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ および $1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ であった^{19,20)}。4 つの MQW 試料を InGaN バリア層の成長条件における結晶品質を比較するために準備した。これらの MQW 試料の構造は、p 層および p^+ 層がない以外は LED の層構造と同様である。

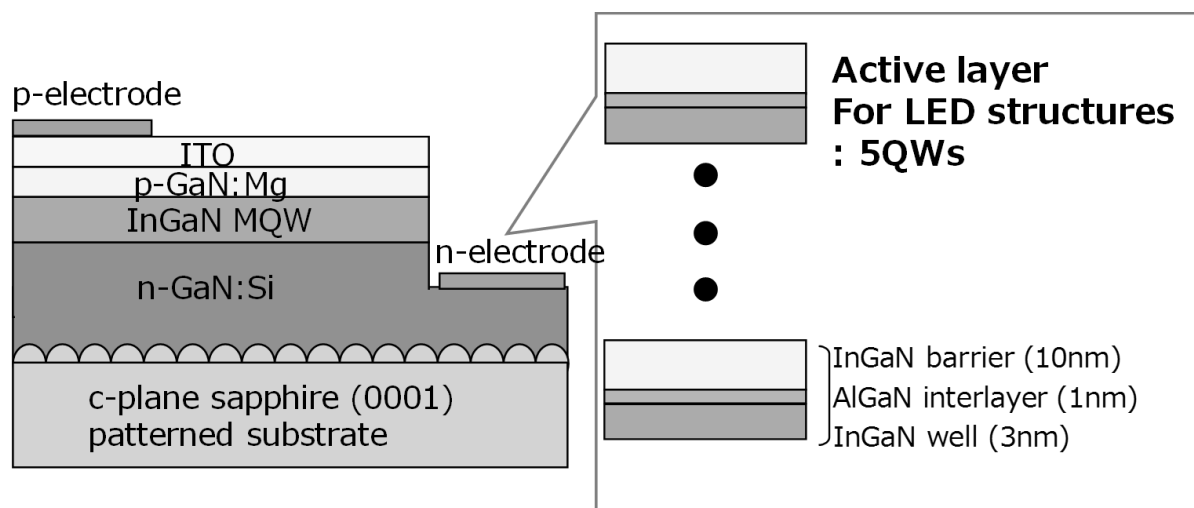


図 4-14 デバイス構造の模式図

サブミクロンサイズのドーム状の凹凸を形成したサファイア基板上に有機金属化学気相蒸着（MOCVD）によって成長

4-3-3 電流注入による発光特性と結晶評価に基づく考察

非発光再結合中心として作用する結晶欠陥を抑制するために、成長温度と成長速度を調べた¹⁶⁾。特に、高温での井戸層の成長と、より高い温度での障壁層の成長は、平坦な層を実現するのに効果的である。高インジウム組成 InGa_{0.5}N は、低インジウム含有 InGa_{0.2}N の最適成長温度より低い成長温度を必要とする²²⁾。QW 成長において、井戸層および AlGa_{0.3}N 中間層の成長温度は 775°C であり、障壁層の成長温度が井戸層および AlGa_{0.3}N 中間層の成長温度よりも約 100°C 高くする二段階温度成長法を用いた。

デバイス構造の模式図を図 4-14 に示した。p 型透明コンタクト層はインジウム錫酸化物 (ITO) であり、n 型電極及びパッド金属は Ti/Pt/Au である。この LED 構造は構造の評価を行うために非常に簡便で確実な方法である。この構造に対する光取り出し効率をレイトレーシング法により計算し、光取り出し効率は 60% 以上と推定される。

エレクトロルミネッセンス (EL) 測定は、室温、直流条件下で行った。電流注入面積は $460 \times 460 \mu\text{m}^2$ である。LED チップをシリコン樹脂で成形した。光出力は、校正された積分球を用いて測定した。

図 4-16 および図 4-15 は、作製された LED の注入電流に対する光出力および EQE を示した。駆動電流 20mA の時に光出力、電圧、EQE、ピーク波長は、それぞれ LED-1 は 11.0mW、5.71V、24.7%、559nm、LED-2 の場合、それぞれ 8.2mW、4.34V、18.7%、569nm、LED-3 の場合、それぞれ 4.7mW、5.32V、13.3%、576nm であった。

長波長になるに従い LED の光出力と EQE は減少する。図 4-17 に電流軸を対数にした低電流領域の EQE を示した。この傾向は、ABC モデルによると LED-3 では、LED-1 よりも非発光再結合が大きいことを示している²³⁻²⁵⁾。

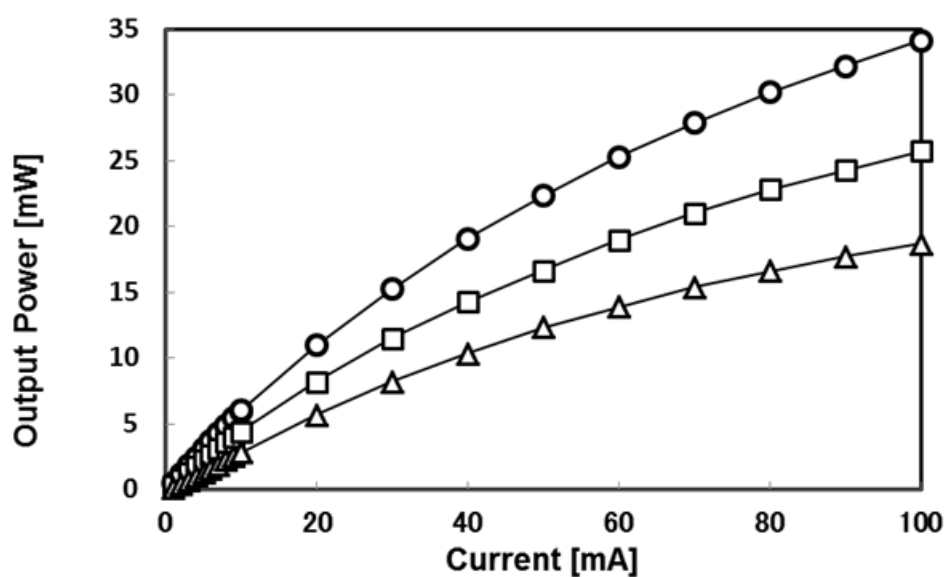


図 4-16 DC 下での駆動電流に対する光出力

20mA における。LED-1 (円)、LED-2 (正方形)、LED-3 (三角) の出力電力はそれぞれ 11.0, 8.2, 5.7mW

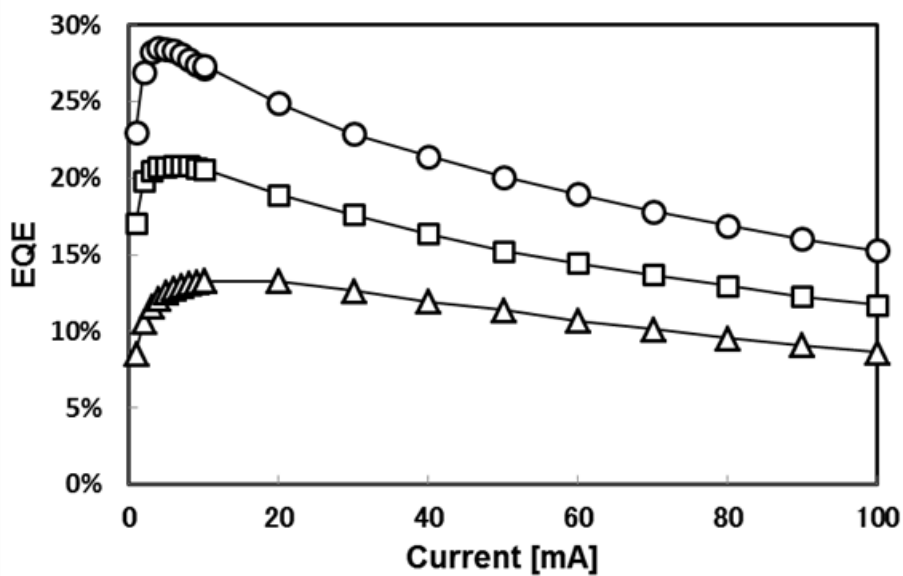


図 4-15 DC 下での駆動電流に対する外部量子効率 (EQE)

20mA では、LED-1 (円形)、LED-2 (正方形)、LED-3 (三角形) の EQE はそれぞれ 24.7%, 18.7%, 13.3%。

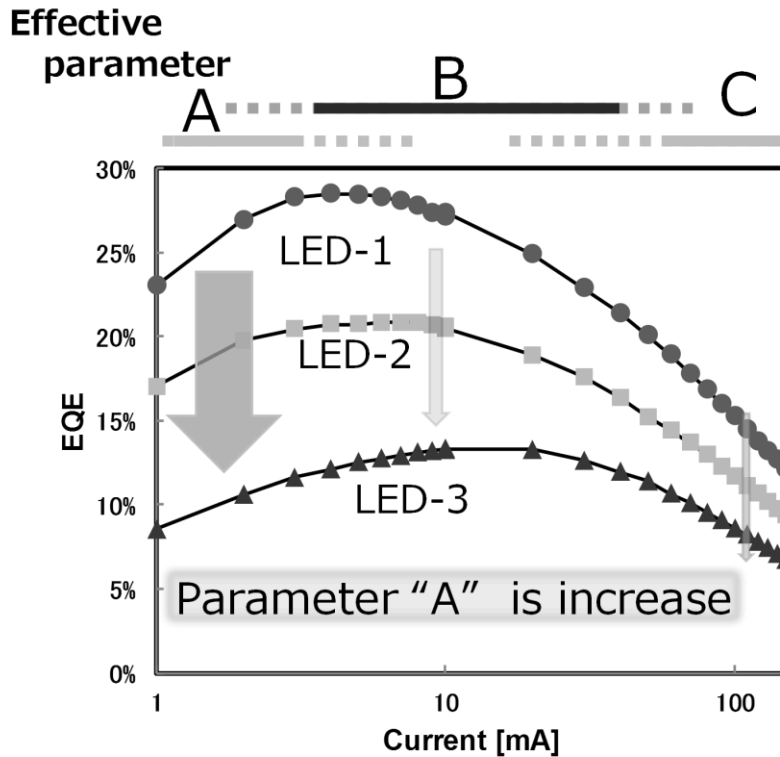


図 4-17 電流密度と発光効率の関係

図 4-18 は、電流に対するピークエレクトロルミネッセンス波長の依存性を示す。1mA から 100mA への注入電流の増加に伴う波長シフトは、LED-1、LED-2、および LED-3 のそれぞれ 19 nm、21 nm、26nm である。これらのブルーシフトは、(11-22) GaN 基板上に成長した黄緑色 LED に関して以前に報告されたものよりも小さい⁶⁾。C 面では、内部電場は数 MV/cm であり、この電流におけるキャリア密度では内部電場がキャリアスクリーニングにより抑制できるほどのキャリア密度でない⁸⁾。この電流範囲のブルーシフトは、局在エネルギー状態のバンドフィリング効果に起因すると考えられる。また、半値全幅 (FWHM) は、QW と障壁との間の界面のマイクロスケールの組成変動および平坦性に依存する。

3 つの LED の EL スペクトルを 20mA の駆動電流で図 4-20 に示した。FWHM は、LED-1、LED-2、および LED-3 のそれぞれ 38、38 および 39nm である。FWHM は、井戸層のインジウム含有量の関数としてわずかに増加する。すでに報告されている FWHM もまた、

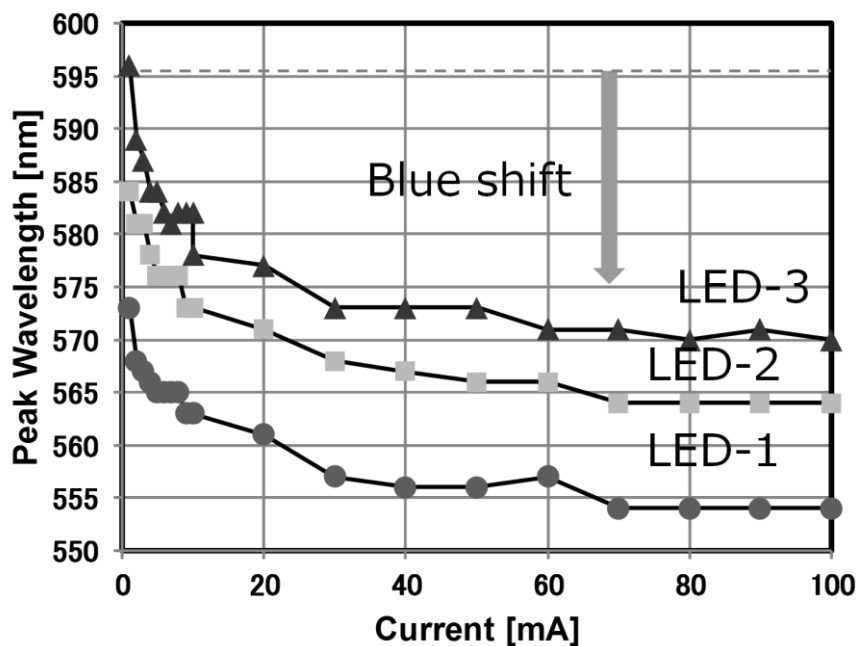


図 4-18 DC 下の駆動電流に対するピーク波長

LED-1 (円)、LED-2 (四角)、LED-3 (三角)

井戸のインジウム含有量の関数として増加する傾向があった（図 4-19）^{4-6,14,26}。今回試作した LED の FWHM は他の報告データより小さく、長波長化に伴う FWHM の増加も小さい。EL スペクトルのブルーシフトおよび FWHM の結果は、量子井戸におけるポテンシャルプロファイルの揺らぎを低減できたことを示している。

図 4-21 は、MQW 試料の断面透過型電子顕微鏡（TEM）画像を示している。InGaN 障壁層は 2 段階温度成長によって成長した。図 4-21 (a) および (b) は、異なる温度条件下での 2 段階成長の比較を示す。画像は、広い領域を観察するために横方向に圧縮されている。InGaN 障壁層を 875°C で成長させた試料では、界面が滑らかで、井戸の厚さが均一であった（図 4-21 (a)）。一方、830°C で成長させたサンプルでは、層界面が粗く、不十分であり、井戸の厚さが均一ではない（図 4-21 (b)）。高温成長により平坦な界面を有する InGaN 障壁層を実現できた。これらの LED の成長条件は、875°C で成長させた MQW 試料と同じで

ある。障壁層の平坦性は 2 段階の高温成長によって改善されたので、多層成長の場合には井戸層の厚さの均一性は維持された。障壁層の平坦な表面は、井戸層の成長中に表面エネルギーの不均質性を抑制し、井戸層のインジウム含有量変動を抑制すると考えられる。QCSE の電子と正孔の波動関数の重なり積分を改善するために、AlGaIn 中間層のアルミニウム組成の増加が必要であった¹⁶⁾。AlGaIn 中間層の高いアルミニウム含量は、高インジウム含有井戸層の歪補償層として作用する。また、局所ひずみの減少は均一な表面エネルギーをもたらす。

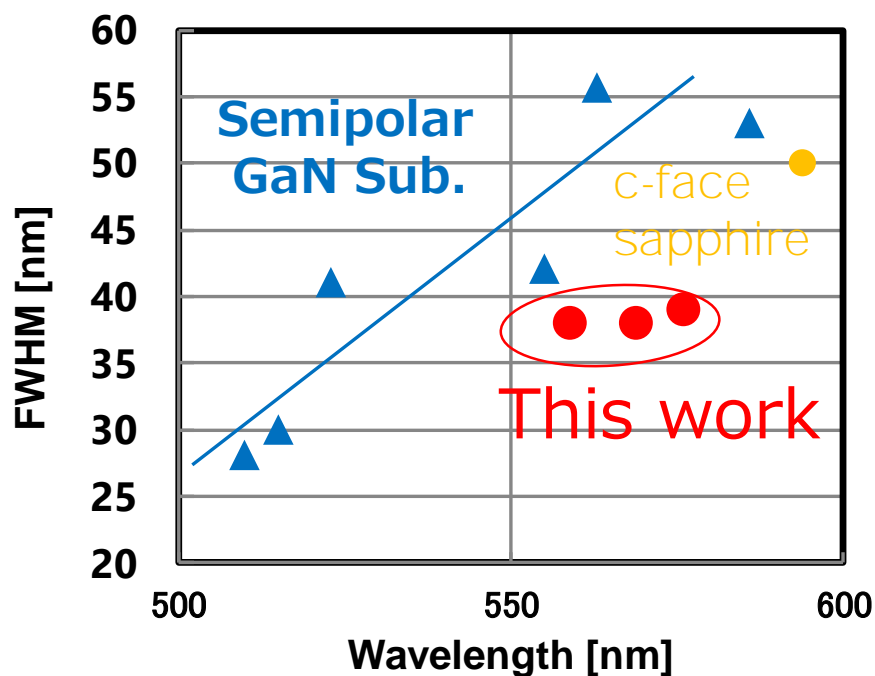


図 4-19 LED の発光スペクトルの FWHM の波長依存性

本研究（赤丸）の値と報告されているデータの比較 C 面サファイア基板（黄丸）⁴⁾、半極性 GaN 基板（青三角）^{5-6,14,26)}

InGaN 井戸と InGaN 障壁との間には、図 4-22 に示す AlGaN 中間層を有する急峻な界面が観察された。QW 厚さの変動は単層よりも小さい。フラットバンドの量子井戸モデルの

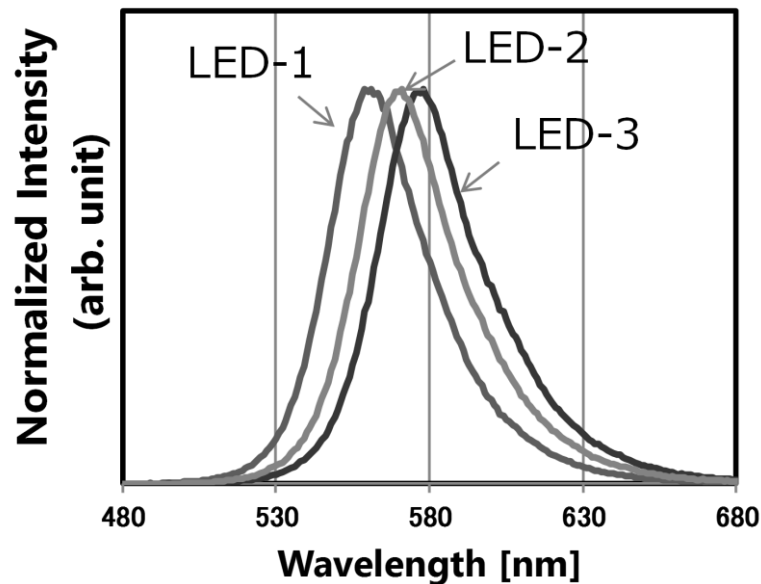


図 4-20 正規化されたエレクトロルミネッセンススペクトル

LED-1 (左)、LED-2 (中央)、および LED-3 (右)。LED-1、LED-2、および LED-3 のピーク波長は、それぞれ 559, 569、および 576nm。FWHM は、LED-1、LED-2、および LED-3 のそれぞれ 38, 38 および 39nm

単純な計算によれば、単層の厚さゆらぎによるスペクトル広がり、約 560nm で約 5nm である。高インジウム組成および C 面に対する QW の歪みによって誘起される QCSE は、より大きなスペクトル幅として影響が観察される²⁷⁾。したがって、FWHM とブルーシフトを低減できた原因は QW の厚さのばらつきの低減だけでなく、インジウム組成の変動を小さくできたことも要因として挙げることができる。

これらの結果は、二段階温度成長条件がインジウム組成の変動を抑制し、QW 界面の高い平坦性を達成することを示している。図 4-23 を参照すると、緑色のギャップにおける波長を有する EQE の対数で減少することがわかる。一方、フォトルミネッセンスと EL 測定において、AlGaIn 中間層の Al 含有量が増加するにつれて、この対数減少傾向のスペクトル領域が

長波長側にシフトすることを以前に報告している¹⁷⁾ AlGaN 中間層は、効果的に結晶品質を改善する¹⁸⁾ ものと考えられる。このように、高アルミニウム含有 AlGaN 中間層によって EQE の向上を図ることができる。この傾向は、InGaN 井戸層のインジウム偏析などの要因によって結晶品質が劣化することなく維持される。高いインジウム含有量を保った成長は非

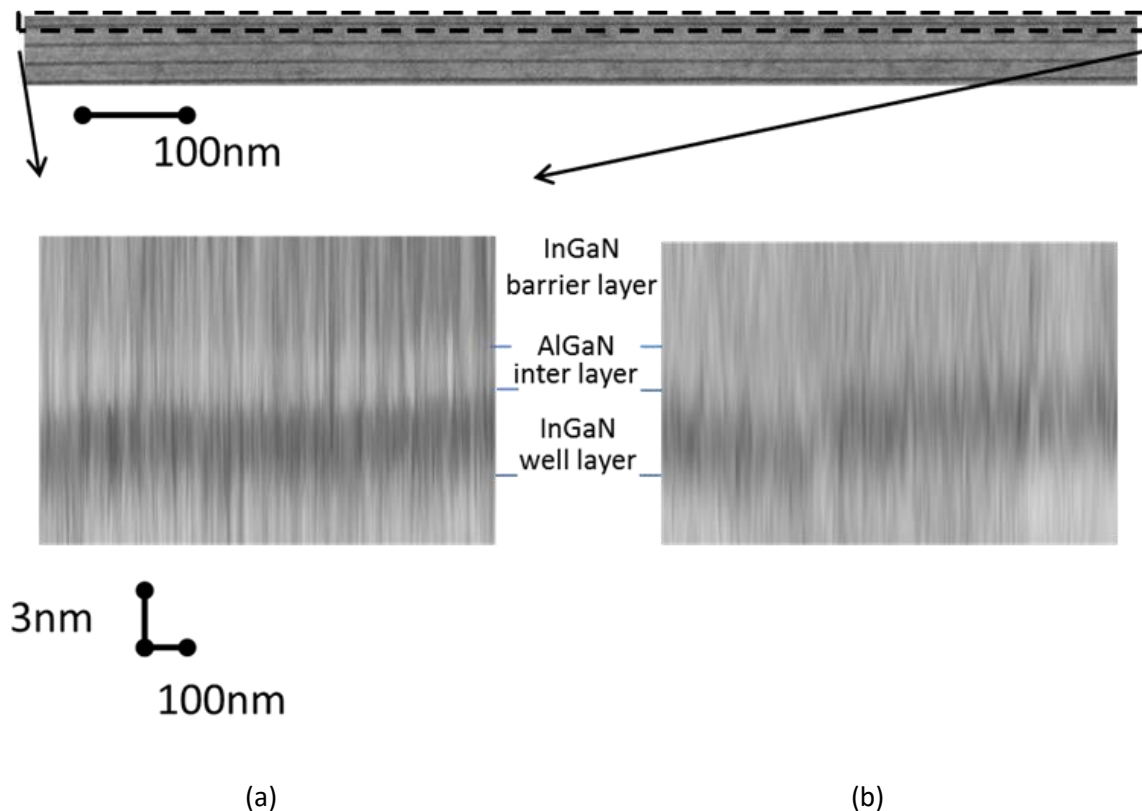


図 4-21 AlGaN 中間層を有する MQW 試料の断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像

画像は、広い領域を観察するために横方向に圧縮されている。

(a) 875°Cで成長させた InGaN 障壁層を有する試料、(b) 830°Cで成長させた試料。上部挿入図：試料 (a) の非圧縮 TEM 像。

常に困難な成長条件である。高いインジウム組成ではインジウム分離がインジウム組成の変動を伴い結晶を劣化させる。このような組成の変動は、非放射線中心をもたらす。さらに、井戸層の注入キャリアは、低エネルギー領域に拡散するため、不均一なキャリア注入の原因

となりえ、組成が高い領域に非発光中心がある場合にはさらに効率を低下させる原因となる²⁸⁾。低ゆらぎの成長条件は、高インジウム含有量の InGaN において非常に重要である。2 段階高温成長と AlGaN 中間層は、高インジウム組成での組成変動を抑制することができることがわかった。

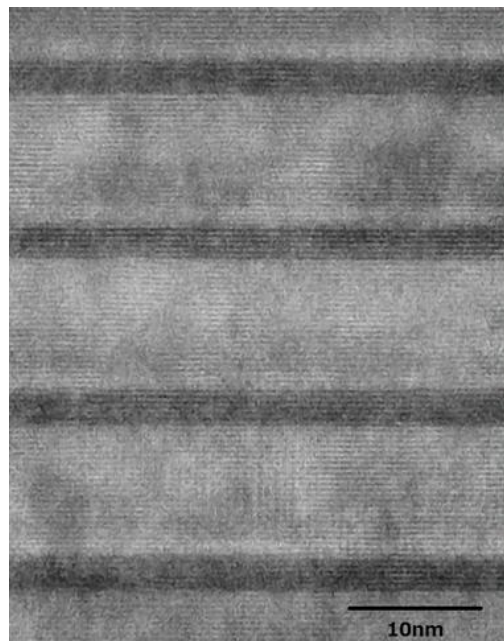


図 4-22 MQW の高分解能 TEM 画像。

InGaN 障壁と InGaN 障壁との間には急峻な界面が観察される。QW の厚さの変動は単層よりも小さい。

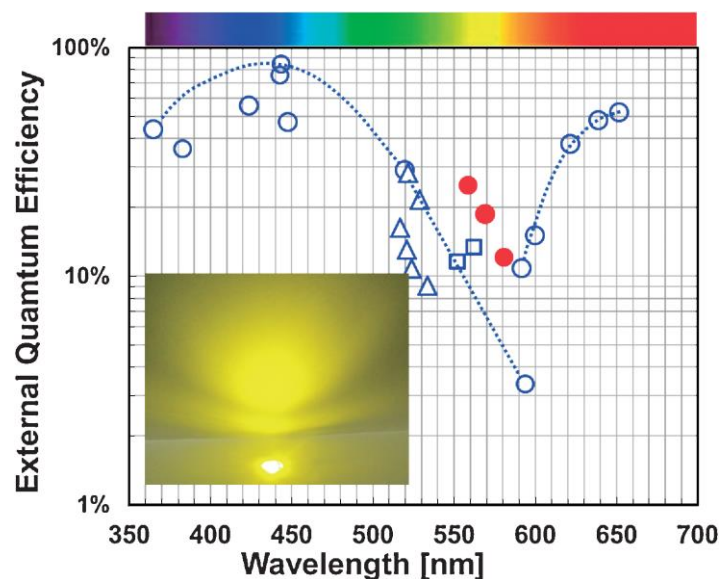


図 4-23 可視光領域の LED の発光波長と発光効率

外部量子効率の波長依存性を示した。半極性（正方形）、^{5,6)} 商用製品（三角形）、および本研究（黒丸）c 面上の報告（白抜きの丸印）、¹⁻⁴⁾

挿入図：LED-2 のための遠方場。明るい黄色の発光が得られた。

4-3-4 まとめ

イエローグリーンギャップ領域において高効率な LED を実現するために、量子井戸のバンドエンジニアリング、2 段階高温量子井戸成長、および高アルミニウム含有量を有する AlGaIn 中間層を使用した。20mA の駆動電流では、出力電力および EQE はそれぞれ 11.0mW および 24.7%であり、黄色 LED（559nm）では 4.7mW、黄色 LED（576nm）では 13.3%であった。EL スペクトルの FWHM 値は、サファイア基板上でありながら他の報告に比べ狭い。この結果は高アルミニウム含有 AlGaIn 中間層による低いインジウム組成揺らぎと高平坦な QW 界面を保証する最適化成長条件にあると結論づけた。高 In 組成 InGaIn は白色光源を作るための方法として RGB の LED で構成するカラーミックス LED を実現するための必須技術である。高 In 組成 InGaIn の結晶成長が困難であったため、黄色から赤にかけての波長域では高効率な LED の報告がなかった。今回、この波長域での高効率 LED が

実現できたことで、カラーミックス LED は従来の蛍光体変換方式 LED の効率を上回ることが今後可能になるものと考えられる。

参考文献

- 1) Y. Nakamura, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai: J. Phys. D 43 (2010) 354002.
- 2) P. Stauss, A. Walter, J. Baur, and B. Hahn: presented at 7th Int. Conf. Nitride Semiconductors (ICNS7) 2007.
- 3) M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, and M. G. Craford: J. Disp. Technol. 3 (2007) 160.
- 4) T. Mukai, H. Narimatsu, and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L479
- 5) S. Yamamoto, Y. Zhao, C. C. Pan, R. B. Chung, K. Fujito, J. Sonoda, S. P. DenBaars, and S. Nakamura: Appl. Phys. Express 3 (2010) 122102.
- 6) H. Sato, R. B. Chung, H. Hirasawa, N. Fellows, H. Masui, F. Wu, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 221110.
- 7) M. Shimizu, K. Hiramatsu, and N. Sawaki: J. Cryst. Growth 145 (1994) 209.
- 8) A. Koukitu, N. Takahashi, T. Taki, and H. Seki: J. Cryst. Growth 170 (1997) 306.
- 9) F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B 56 (1997) R10024.
- 10) S. F. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 4188.
- 11) P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog: Nature 406 (2000) 865.
- 12) C. Q. Chen, V. Adivarahan, J. W. Yang, M. Shatalov, E. Kuokstis, and M. A. Khan: Jpn. J. Appl. Phys. 2 42, (2003) L1039.
- 13) R. Sharma, P. M. Pattison, H. Masui, R. M. Farrell, T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 231110.
- 14) M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L659.

- 15) T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L382.
- 16) T. Hikosaka, T. Shioda, Y. Harada, K. Tachibana, N. Sugiyama, and S. Nunoue: Phys. Status Solidi C 8 (2011) 2016.
- 17) T. Shioda, H. Yoshida, K. Tachibana, N. Sugiyama, and S. Nunoue: Phys. Status Solidi A 209 (2012) 473.
- 18) J. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, and S. Nunoue: Proc. SPIE 8625, Gallium Nitride Materials and Devices VIII (2013) 86251G.
- 19) V. Srikant, J. S. Speck, and D. R. Clarke: J. Appl. Phys. 82 (1997) 4286.
- 20) S. R. Lee, A. M. West, A. A. Allerman, K. E. Waldrip, D. M. Follstaedt, P. P. Provencio, and D. D. Koleske: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 241904.
- 21) M. D. McCluskey, L. T. Romano, B. S. Krusor, D. P. Bour, N. M. Johnson, and S. Brennan: Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1730.
- 22) F. Scholz, J. Off, E. Fehrenbacher, O. Gfroerer, and G. Brockt: Phys. Status. Solidi. A 180 (2000) 315S.
- 23) M. H. Kim, M. F. Schubert, Q. Dai, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Piprek, and Y. Park: Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 183507.
- 24) M. F. Schubert, S. Chhajed, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas: Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 231114.
- 25) Q. Dai, Q. Shan, J. Wang, S. Chhajed, J. Cho, E. F. Schubert, M. H. Crawford, D. D. Koleske, M.-H. Kim, and Y. Park: Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 133507.
- 26) Y. D. Lin, A. Chakraborty, S. Brinkley, H. C. Kuo, T. Melo, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura: Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 261108.
- 27) K. P. O'Donnell, T. Breitkopf, H. Kalt, W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, and P. G. Middleton: Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1843.
- 28) A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami: Phys. Rev. B 78 (2008) 125317.

第5章 総括

5-1 本研究のまとめ

以下本研究の総括として各章の結論をまとめる。第 1 章では序論としてワイドギャップ半導体発光素子の固体照明用光源としての実用化の歴史と課題をまとめ本研究の目的と意義を定義した。

第 2 章では発光素子の高効率化には発光の高効率化と消費電力の低減という目標に対して、消費電力を低減する一つの方法は素子抵抗を低減することであり、半導体表面、金属/半導体界面の価電子バンドの形状の把握から改善策を検討することが可能であることを示した。硬 X 線光電子分光 (HX-PES) によりバンドプロファイルを推察する方法の提案と X 線による光電子の生成、電子の脱出のシミュレーション、GaN 系での測定と解析による表面状態、界面状態の同定を行った。

HX-PES のスペクトルを光電子の脱出過程をモデリングし、MC 法シミュレーションにより解析することで半導体内部のバンドプロファイルを推定することが可能であった (図 5-1)。電極金属や酸化ニッケルが形成された状態のもと、接する GaN 層界面に生じている障壁や空乏層の厚さが解析できることを示した。本測定の結果より酸化ニッケルを電極金属と p-GaN の間に形成することにより、中間バンドギャップ層として作用し、障壁高さを低減できることがわかった (図 5-2)。本研究の解析ではポアソン方程式を用いて電界分布を決定

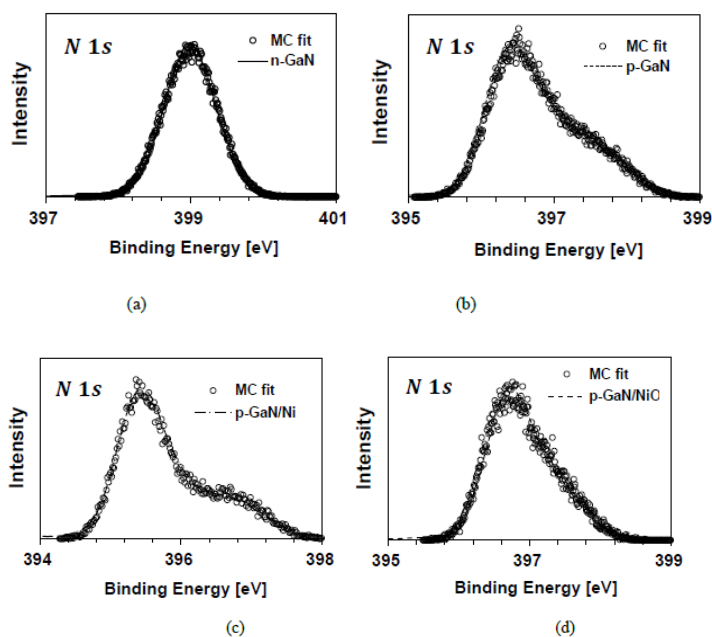


図 5-1 GaN の N1s ピークの光電子スペクトル (実線、点線) と本研究によるシミュレーション結果 (○)
(a)n-GaN, (b) p+-GaN, (c) Ni/p+-GaN, (d) NiO/p+-GaN

しているが、任意のポテンシャル形状を仮定してMC法シミュレーションを行うことも可能である。本研究の半導体内部のバンドプロファイルを導出する手法により LED、LD、高周波パワーデバイスの GaN 系半導体デバイスの表面とその近傍の電子状態の把握が進み、素子の高性能化、高信頼性化に有益な情報を与えることが可能となる。さらに、他の半導体材料への適用が可能となり、HX-PES が素子開発における重要な評価手段となる。

第3章では ZnSe 系半導体結晶は GaAs 基板上に形成されるため、界面で発生する結晶欠陥や大きなバンド不連続による抵抗の上昇といった課題に対して、GaAs 基板上に ZnSe を成長するための基板前処理方法を検討して、ZnSe の欠陥低減を実現した。さらに電気抵抗に関して GaAs 基板と ZnSe 結晶間に中間層の InGaP 層を形成することを提案した。MBE 成長において、中間層の InGaP 層の表面前処理の効果を調べた。InGaP の表面前処理は界面近傍の ZnSe 結晶中の実効アクセプタ濃度に影響を与えることが分かった。低温での表面処理もしくは五硫化二磷処理された InGaP は、界面に生じる実効アクセプタ量が低い領域を狭くできる (図 5-3)。この表面処理を用いた InGaP 中間層は

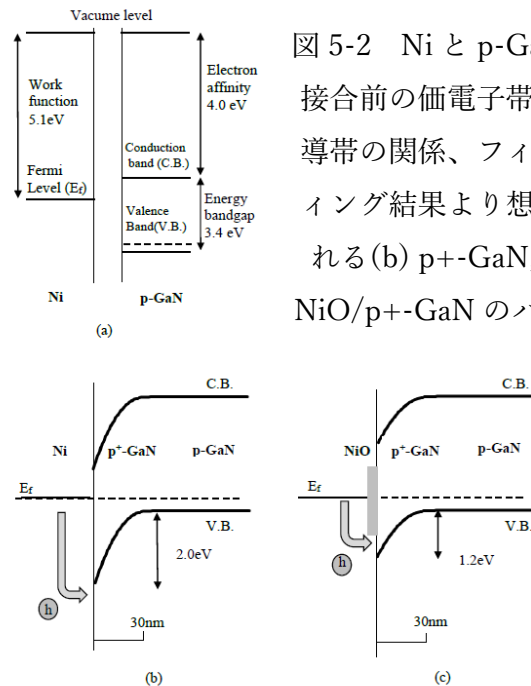


図 5-2 Ni と p-GaN の接合前の価電子帯、伝導帯の関係、フィッティング結果より想定される (b) p+-GaN, (c) NiO/p+-GaN のバンド

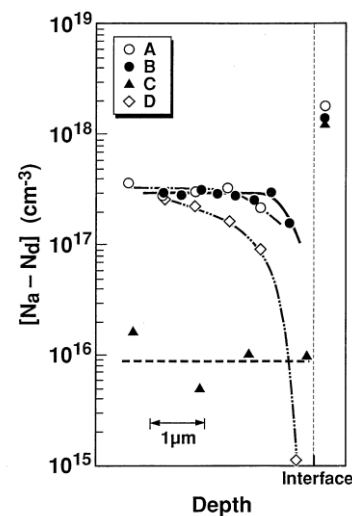


図 5-3 GaAs 基板上に InGaP を中間層として挿入した ZnSe 結晶の実効アクセプタ濃度、点線より左が ZnSe 層、サンプル A:通常処理、B:硫化処理、C:前処理無、D: InGaP 層がなく GaAs に直接 ZnSe を成長

半導体発光素子の動作電圧低減の方法として有効であることを示した。動作電圧の低減のメカニズムを解明するために光電子分光法を用いて、半導体接合領域の価電子帯のバンドラインナップを測定した。測定よりバンドオフセットが中間的な位置に形成されることが判明し、メカニズムを論じることができた。GaAs基板界面及び、InGaP中間層界面の表面処理がその上のZnSe結晶の電気特性にまで影響を与え、さらにZnSe系半導体発光素子の電気的特性向上にも寄与することを明らかにした。

第4章ではワイドギャップ半導体の発光効率向上について検討した。InGaN量子井戸はInの不均

一分布やpiezo効果による電界でキャリアの空間的分離が生じる。室温において多重量子井戸の井戸幅と井戸深さをパラメータとしてフォトルミネッセンス（PL）強度との相関を調べた。青紫色の波長に相当するIn組成では井戸幅2nmで最もPL強度が強いことが分かった。（図5-4）この厚さより厚い場合でも薄い場合でもPL強度は急速に低下する。量子井戸の深さ増加に従い、指数的にPL強度が増強することが分かった。発光効率の向上には深い井戸が有効であることを示した。発光のメカニズムに関して、カソードルミネッセンス測定をもとに議論した。一方、発光の高効率化には発光素子の高効率化には内部量子効率と外部量子効率を分離して議論することが重要である。発光ダイオードにおいて内部量子効率を直接測定する方法が求められている。パルス電流注入におけるレート方程式をもとに内部量子効率を測定する手法を提案した。パルス電流とエレクトロルミネッセンス寿命の関数で内部量子効率を議論した。量子井戸の発生する電界をパルス電流へバイアス電圧を印可することでスクリーニングできる。青色LEDにおいて内部量子効率を測定し、70%と高い効率を得られた。高電流注入において外部量子効率が低下するが、内部量子効率が向上することを見出した。発光効率はInGaN量子井戸の構造の特に井戸幅に依存することを明らかにした。

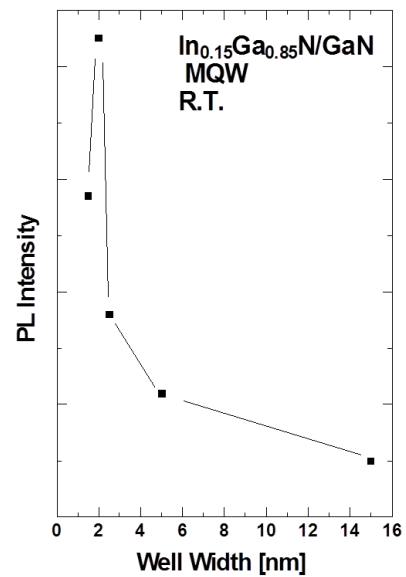


図 5-4 InGaN 量子井戸の井戸幅とフォトルミネッセンス強度

LED を固体照明として用いるため、さらなる高効率化に向け、従来の蛍光体を用いた白色LED を超える RGB もしくは RGB+A (アンバー) のLED が期待されている。可視光LED において緑から黄色における波長領域はグリーンギャップと呼ばれ、他の波長に比べLED の効率が低い。このグリーンギャップにおいて、一般的な C 面サファイアを用いた InGaN 系 LED で高効率なLED を実現した。この波長域の InGaN 量子井戸に適した成長条件と構造を見だし、

光学特性を向上できた。559 nm の黄緑色では光出力 11mW、外部量子効率 24.7%、576 nm の黄色では光出力 4.7 mW、外部量子効率 13.3%と半極性基板を用いた LED よりも高効率値が得られ、この波長域で最も効率の良いLED を実現した。(図5-5) この波長域における発光効率に関して、発表当時はもとより、現在においても超える報告はされていない。

本研究ではワイドギャップ発光半導体素子において、ZnSe 系、GaN 系材料を候補とし、結晶成長、デバイス作製、評価手法、解析手法の開発を行った。電気特性向上のため高キャリア濃度や合金化が難しいために金属、半導体間の障壁による抵抗成分を低減方法として、NiO 中間層の挿入を提案した。抵抗を低減するとともにメカニズムを解明するために障壁の大きさを光電子分光により評価し、MC 法を用いた分光スペクトルの解析手法の提案と合わせ、モデルの検証を行い、一致することを確認した。同様に電気特性だけでなく検証の特性向上のために ZnSe 系では結晶成長の下地となる GaAs 基板上に InGaP 中間層を挿入することを提案し、さらに結晶の欠陥を低減するための前処理方法の提案を行い、欠陥の低減と電位特性の向上を検証した。GaN 系では発光特性を向上させるために量子井戸の構造に注目し、

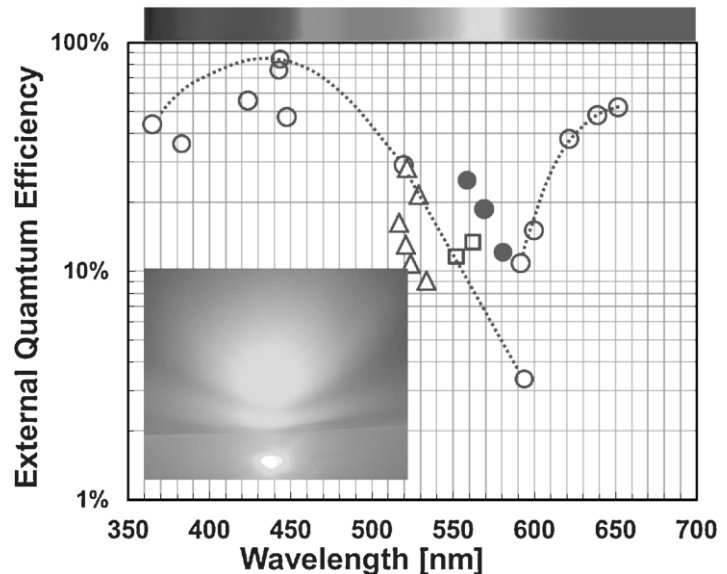


図 5-5 可視光領域の LED の発光波長と発光効率

従来のサファイア基板上 LED (○、△)、InAlGaP 系 LED (580nm より長波の○)、半極性 GaN 基板上 (□) に比べ、本研究 (●) はサファイア基板上で高効率実現した。

GaN で発生するピエゾ電界や In の偏析といった他の GaAs 系、InP 系とは異なる現象に伴う課題を構造や成長方法で改善し、高効率発光を実現した。

以上のように本研究の成果は、ワイドギャップ発光半導体素子において発光特性、電気特性の高性能化の実現と高性能化のための解析手法を提供することができた点にあると結論付けられる。

謝辞

本研究の遂行と論文の作成及び審査に関しまして、懇切なご指導ご鞭撻を賜りました筑波大学数理物質科学研究科ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻 佐野伸行教授に心より感謝いたします。

また、本論文の作成、審査に関しましてご指導ご助言をいただきました筑波大学数理物質科学研究科ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻山部紀久夫教授、黒田眞司教授、末益崇教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門福田浩一博士に深く感謝いたします。

本研究の深耕とまとめのために筑波大学への社会人博士課程への入学のきっかけをいただきました東京工科大学 工学部電気電子工学科 高木茂行教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、ご親切なご指導、ご討論を賜りました早稲田大学 先進理工学部 波多腰玄一博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行と論文をまとめるにあたり、終始ご激励とご支援を頂きました、株式会社東芝 研究開発センター 技監 布上真也博士、主任研究員 吉木昌彦氏に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり終始温かい励ましを頂きました、株式会社東芝 生産技術センター 光技術研究部部長 岡田直忠博士、グループ長 甲斐康伸博士に深く感謝いたします。

共同研究者として研究活動の推進及び学術発表にご指導、ご協力いただきました株式会社東芝の石川正行氏、西尾譲二博士、西村幸江博士、小野村正明氏、菅原秀人氏、橋本玲氏、財満康太郎氏、黄鐘日博士のご尽力、ご支援に感謝いたします。

また、多くの方々に支えていただき、本研究を遂行することができました。

最後に、いつも研究の支えとなっている家族に感謝します。

2017 年 2 月

齋藤 真司

関連研究業績一覧

本研究論文を含む筆頭著者学術論文

1. Saito, S., Yoshiki, M., Nunoue, S., and Sano, N., Determination of band profiles in GaN films using hard X-ray photoelectron spectroscopy; to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
2. Saito, S., Hashimoto, R., Hwang, J., Nunoue, S., InGa_N light-emitting diodes on c-face sapphire substrates in green gap spectral range; Applied Physics Express 6 (11), 111004 (2013)
3. Saito, S., Narita, T., Zaima, K., Hatakoshi, G.-I., Nunoue, S., Estimation of internal quantum efficiency in InGa_N-based light emitting diodes using electroluminescence decay times; Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics 5 (6), pp. 2195-2197 (2008)
4. Saito, S., Onomura, M., Nishio, J., Sugawara, H., Ishikawa, Photoluminescence study of GaN/InGa_N multi quantum well structures at room temperature; M., Journal of Crystal Growth 189-190, pp. 128-132 (1998)
5. Saito, S., Nishikawa, Yukie, Onomura, Masaaki, Ishikawa, Masayuki, Hatakoshi, Genichi, Surface preparation effects for molecular beam epitaxial growth of ZnSe layers on InGaP layers; Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters 33 (5 B), pp. L705-L707 (1994)

本研究論文に関連する学術論文

6. Jong-Il Hwang, Rei Hashimoto, Shinji Saito, and Shinya Nunoue; Development of InGa_N-based red LED grown on (0001) polar surface, Applied Physics Express, 7, 71003, (2014)
7. Hashimoto, R., Hwang, J., Saito, S., Nunoue, S.; High-efficiency yellow light-emitting diodes grown on sapphire (0001) substrates, Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 11, 628, (2014)
8. Hashimoto, R., Hwang, J., Saito, S., Nunoue, S.; High-efficiency green-yellow light-emitting diodes grown on sapphire (0001) substrates, Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 10, 1529, (2013)
9. Hwang, J.-I., Hashimoto, R., Saito, S., Nunoue, S.; Wavelength dependence of internal electric field on local structure of green-yellow InGa_N/Ga_N quantum wells, Japanese Journal of Applied Physics, 52, 08JL13, (2013)
10. Hashimoto, R., Hung, H., Hwang, J., Saito, S., Nunoue, S.; High-power 2.8 W blue-violet laser diode for white light sources, Optical Review, 19, 412, (2012)
11. Hatakoshi, G.-I., Hattori, Y., Saito, S., Shida, N., Nunoue, S.; Device simulator for designing high-efficiency light-emitting diodes, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 46, 5419, (2007)
12. Hatakoshi, G.-I., Onomura, M., Saito, S., Sasanuma, K., Itaya, K; Analysis of device characteristics for InGa_N semiconductor lasers, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: 38, 1780, (1999)
13. Onomura, M., Saito, S., Sugiura, L., Nakasuji, M., Sasanuma, K., Nishio, J., Rennie, J., Nunoue, S.-Y., Itaya, K.; Analysis of contact resistivity between a p-type Ga_N layer and electrode in InGa_N

MQW laser diodes Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 59 ,366, (1999)

14. Onomura, M., Saito, S., Sasanuma, K., Hatakoshi, G.-I., Nakasuji, M., Rennie, J., Sugiura, L., Nunoue, S., Nishio, J., Itaya: Analysis of transverse modes of nitride-based laser diodes, IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics, 5, 765, (1999)
15. Rennie, J., Nishikawa, Y., Saito, S., Onomura, M., Hatakoshi, G.; Operation voltage reduction in ZnSe-based light-emitting diodes due to the use of n-type AlGaAs and CdZnSe buffer regions, Applied Physics Letters, 68, 2971, (1996)
16. Itaya, K., Onomura, M., Nishio, J., Sugiura, L., Saito, S., Suzuki, M., Rennie, J., Nunoue, S.-Y., Yamamoto, M., Fujimoto, H., Kokubun, Y., Ohba, Y., Hatakoshi, G.-I., Ishikawa, M.; Room temperature pulsed operation of nitride based multi-quantum-well laser diodes with cleaved facets on conventional C-face sapphire substrates, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, 35, L1315, (1996)
17. Rennie, J., Onomura, M., Nishikawa, Y., Saito, S., Ishikawa, M., Hatakoshi, G.-I.; The influence of surface treatment on the quality of Pd/Au contacts to p-type ZnSe, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: 35, 1664, (1996)
18. Onomura, M., Saito, S., Rennie, J., Nishikawa, Y., Parbrook, P.J., Ishikawa, M., Hatakoshi, G.-I.: Schottky barrier height reduction for p-ZnSe contacts by sulfur treatment, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: 35, 1428, (1996)
19. Rennie, J., Nishikawa, Y., Saito, S., Onomura, M., Hatakoshi, G.: Operation voltage reduction in ZnSe-based light-emitting diodes due to the use of n-type AlGaAs and CdZnSe buffer regions, Applied Physics Letters, 2971, (1995)
20. Nishikawa, Yukie, Ishikawa, Masayuki, Parbrook, Peter J., Onomura, Masaaki, Saito, Shinji, Hatakoshi, Gen-ichi; Thermal stability of nitrogen-doped ZnSe grown by molecular beam epitaxy, Journal of Crystal Growth, 150, 807, (1995)
21. Parbrook, P.J., Ishikawa, M., Nishikawa, Y., Saito, S., Onomura, M., Hatakoshi, G.; Dependence of the structural properties of ZnSe on GaAs substrate orientation, Journal of Crystal Growth, 150, 749, (1995)
22. Rennie, J., Onomura, M., Nishikawa, Y., Saito, S., Parbrook, P.J., Nitta, K., Ishikawa, M., Hatakoshi, G.; High brightness low voltage mesa style ZnSe light emitting diodes, Electronics Letters, 30, 1090, (1994)
24. Nishikawa, Yukie, Ishikawa, Masayuki, Saito, Shinji, Hatakoshi, Gen-ichi; Enhancement of nitrogen incorporation in ZnSe grown on misoriented GaAs substrates by molecular beam epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: 33, L361, (1994)
26. Onomura, M., Ishikawa, M., Nishikawa, Y., Saito, S., Parbrook, P.J., Nitta, K., Rennie, J., Hatakoshi, G.; Blue-green laser diode operation of CdZnSe/ZnSe MQW structures grown on InGaP band offset reduction layers, Electronics Letters, 29, 2114, (1993)
27. Itaya, Kazuhiko, Hatakoshi, Gen-ichi, Ishikawa, Masayuki, Nishikawa, Yukie, Saito, Shinji, Okajima, Masaki; Remarkable improvement in the temperature characteristics of GaAs Lasers using an InGaAlP cladding layer, IEEE Journal of Quantum Electronics, 29, 2068, (1993)

著作物

日本語著書

1. 光エレクトロニクスとその応用 (オーム社) 学術振興会 光エレクトロニクス第 130 委員会編: 7 章 3.1 半導体発光素子の作製と評価技術
2. レーザ照明・レーザディスプレイ最新動向調査報告書 (オプトロニクス社) レーザ学会レーザ照明・ディスプレイ専門委員会: 5 章 4 レーザ照明・ディスプレイの新規アプリ 照明関係新規応用

国際学会 招待講演

1. S. Saito: The 3rd International Conference on LED and Its Industrial Application '14 Yokohama April. 20 InGaN Light-Emitting Diodes on c-Face Sapphire Substrates in the Green-Yellow Gap
2. S. Saito: The 5th International Conference on White LEDs and Solid State Lighting (WLED-5), Korea, June 1-5, 2014 Addressing the Green Gap: InGaN Light-Emitting Diodes on c-Face Sapphire Substrates

国際学会 査読あり講演

1. S. Saito, Y. Nishikawa, M. Onomura, M. Ishikawa, G. Hatakoshi; International Conference on Solid State Devices and Materials 1993 Improvements in the electrical activity of nitrogen doped p-type ZnSe due to InGaN buffer layer
3. S. Saito, P. J. Parbrook, S. Nakamura, Y. Nishikawa, and G. Hatakoshi; International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes 1995; Effect of GaAs buffer surface reconstruction and the initial growth stage of ZnSe on ZnSe defect density
4. S. SAITO, M. ONOMURA, J. NISHIO, L. SUGIURA, K. ITAYA, H. SUGAWARA and M. ISHIKAWA; The International Conference on Nitride Semiconductors 1997 Photoluminescence Study of GaN / InGaN Multi quantum Well Structures at Room Temperature
5. S. Saito, Y. Hattori, M. Sugai, Y. Harada, H. Jongil, and S. Nunoue; The 21st IEEE International Semiconductor Laser Conference 2008 Sorrento High-efficiency GaN-based Laser Diodes for Solid-state Lighting
6. S. SAITO, T. NARITA K. ZAIMA K. TACHIBANA H. NAGO G. HATAKOSHI and S. NUNOUE; The International Conference on Nitride Semiconductors ,2007 Las Vegas Estimation of Internal Quantum Efficiency in InGaN-based Light Emitting Diodes using electroluminescence Decay Times.

特許 (筆頭発明者発明)

登録 日本 13 件、US 14 件

出願 日本 35 件、US 24 件